



**APPROCHE COUPLEE CHIMIQUE,  
SPECTROSCOPIQUE ET DE MODELISATION AB  
INITIO À LA REACTIVITE DE SURFACE :  
APPLICATION À LA RETENTION DES ANIONS  
PAR LA SIDERITE**

Vivien Badaut

► **To cite this version:**

Vivien Badaut. APPROCHE COUPLEE CHIMIQUE, SPECTROSCOPIQUE ET DE MODELISATION AB INITIO À LA REACTIVITE DE SURFACE : APPLICATION À LA RETENTION DES ANIONS PAR LA SIDERITE. Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT : . tel-00516443v2

**HAL Id: tel-00516443**

**<https://theses.hal.science/tel-00516443v2>**

Submitted on 7 Apr 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : 9863

Université Paris-Sud XI  
U.F.R. Scientifique d'Orsay

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI  
SPÉCIALITÉ RADIOCHIMIE

Par

Vivien BADAUT

APPROCHE COUPLÉE CHIMIQUE, SPECTROSCOPIQUE ET DE  
MODÉLISATION *AB INITIO* À LA RÉACTIVITÉ DE SURFACE :  
APPLICATION À LA RÉTENTION DES ANIONS PAR LA  
SIDÉRITE

Soutenance le 5 juillet 2010 devant la commission d'examen :

**Dr. Melissa A. DENECKE**  
**Prof. Marie-Pierre GAIGEOT**  
**Prof. Laurent CHARLET**  
**Dr. Keith REFSON**  
**Prof. Éric SIMONI**  
**Dr. Gilles MOUTIERS**

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse





## Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Gilles Moutiers, qui m'a permis d'effectuer ma thèse au Commissariat à l'Energie Atomique et ainsi de travailler dans un environnement pluridisciplinaire stimulant. Merci aussi à Melissa A. Denecke et Marie-Pierre Gageot d'avoir accepté d'être rapporteurs et à Laurent Charlet, Eric Simoni et Keith Refson d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je voudrais ensuite remercier mon équipe d'encadrants, à commencer par Michel Schlegel pour son enthousiasme communicatif, sa patience et son dynamisme. Merci aussi à Michael Descostes, dont la rigueur et l'organisation dans le travail ont été un précieux exemple. Je remercie tout particulièrement Philippe Zeller, professeur talentueux et chercheur passionné, pour de (très) nombreuses et (très) enrichissantes discussions durant ces trois dernières années.

Je voudrais aussi remercier les membres des laboratoires qui m'ont accueilli : le Laboratoire de Réactivité de Surfaces et Interfaces avec, en particulier, Laurent Salmon et Martine Rousseau, mais aussi Hawa Badji, Cécile Blanc, Frédéric Miserque, Alex Chesnière et Michel Tabarant ; le très convivial et accueillant Laboratoire de Modélisation Thermodynamique et Thermochimique avec, en premier lieu, Jean-Louis Flèche, Laurent van Brutzel, Alain Chartier, Sylvie Chatain, Thierry Alpettaz, Céline Dutruc-Rosset, Christine Guéneau, Bruno Larousse, Eric Lizon, Patrick Lovera, Sonia Colette-Maatouk, Nadia Brijou-Mokrani, Jean-Marc Borgard, Stéphan Gossé, Claude Maillault ainsi que les stagiaires, doctorants et post-doctorants et en particulier Nayely Pannier, Paul Fossati et Alexandre Berche ; enfin, le Laboratoire de Mesure et de Modélisation de la Migration des Radionucléides et, en particulier Bernard Grenut et Aurélie Ithurbide.

Un grand merci à l'association des doctorants du CEA, l'assoc' MAIOT pour trois années très réussies, pourvu que ça dure ! En particulier, à Clémence Boulay, Thomas Abballe, Stéphane Roux, Stéphane Osterstock, Pauline Bouin, Alix Bonaventure, Pietro Mosca, Alexandre Guerre, Arounie Tavernet, Benoît Puel, Floraine Cordier, Gaëlle Andreatta, Robin Piron et Julien Capra.

Je tiens aussi à remercier ceux dont le soutien a été essentiel au bon déroulement de ma thèse : le club d'escalade de l'université d'Orsay (PSUC) et mes amis qui m'ont supporté en particulier pendant la dernière ligne droite : Hélène Schmit, Franck Dubois, Hélène Boucher, Agnès Cibiel, Masafumi Nakanishi, Elodie & Vincent Ligeret.

Merci à mon père qui m'a donné l'envie et les moyens de poser les bonnes questions et à ma mère qui m'a appris à chercher les bonnes réponses.

Et enfin, merci Meryem pour ton soutien moral de tous les instants et tes précieux conseils. Cette thèse t'est dédiée.



## RÉSUMÉ

Parmi les radionucléides présents dans les stockages de déchets nucléaires de haute activité et à vie longue en couche géologique profonde, le  $^{79}\text{Se}$  a été mis en évidence comme pouvant poser un problème de sûreté. Le  $^{79}\text{Se}$  pourrait cependant être immobilisé par la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) présente dans l'environnement proche du colis de déchets. Ce travail est une étude de la réaction chimique se produisant entre les oxyanions du sélénium (sélénite et sélénate) et la sidérite. Dans ce but, une double approche expérimentale (chimie des solutions, Spectroscopie d'Absorption des rayons X, XAS) et théorique (modélisation *ab initio* dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, DFT) a été mise en œuvre.

Des expériences en boîte à gants réductrice (5 %  $\text{H}_2$ ) de rétention des ions sélénite ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) et sélénate ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) ( $\leq 10^{-3}$  M) par des suspensions de sidérite (75 g/L) à pH neutre montrent que les ions sélénite sont quantitativement immobilisés par la sidérite en 48 h de réaction, contrairement aux ions sélénate qui ne sont que partiellement immobilisés après 10 jours de réaction. Dans le cas du sélénite, la XAS montre que le sélénium immobilisé est initialement présent sous forme de Se(IV) vraisemblablement adsorbé sur la surface de la sidérite. Après 10 jours de réaction, les ions sélénite sont quantitativement réduits sous forme de sélénium élémentaire trigonal relativement désorganisé. Les cinétiques de rétention et de réduction des ions sélénite par la sidérite sont donc distinctes. Sur la période de temps des expériences, les ions sélénate immobilisés par la sidérite ne semblent pas être réduits par la sidérite.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction des ions sélénite, nous avons étudié les propriétés du solide et d'une surface parfaite de sidérite en DFT. Nous avons notamment proposé que, dans ce cadre théorique, une description correcte des électrons de valence de la sidérite ne peut être obtenue qu'à condition d'admettre que la symétrie de la densité électronique de l'état fondamental est incompatible avec la symétrie cristallographique expérimentale. Nous montrons par la suite que la modélisation de la rétention de molécules simples comme  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur la surface parfaite (10-14) de sidérite et de magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ; plan de clivage parfait et d'énergie minimale d'après la DFT) est en bon accord avec les données de la littérature. Enfin, nous étudions la formation de complexes de surface du sélénite sur la magnésite avec et sans prise en compte de l'hydratation.

L'ensemble de ces résultats confirme que le sélénium relâché sous forme de sélénite devrait être immobilisé de manière quantitative par la sidérite, et ne devrait pas contribuer au débit de dose à l'exutoire. Ce n'est pas le cas du sélénate, qui n'est que peu immobilisé et pas réduit par la sidérite.

**Mots-clefs :** Déchets nucléaires, sidérite, sélénium, sélénite, sélénate, adsorption, réduction, spectroscopie d'absorption des rayons X, théorie de la fonctionnelle de la densité, antiferromagnétisme, surface, interfaces. structure électronique.

## SUMMARY

Among the many radionuclides contained in high-level nuclear waste,  $^{79}\text{Se}$  was identified as a potential threat to the safety of long term underground storage. However, siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) is known to form upon corrosion of the waste container, and the impact of this mineral on the fate of selenium was not accounted for. In this work, the interactions between selenium oxianions - selenate and selenite - and siderite were investigated. To this end, both experimental characterizations (solution chemistry, X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) and theoretical studies (*ab initio* modelling using Density Functional Theory - DFT) were performed.

Selenite and selenate ( $\leq 10^{-3}$  M) retention experiments by siderite suspensions (75 g/L) at neutral pH in reducing glovebox (5 %  $\text{H}_2$ ) showed that selenite is quantitatively immobilized by siderite after 48 h of reaction time, when selenate is only partly immobilized after 10 days. In the selenite case, XAS showed that immobilized selenium is initially present as Se(IV) probably sorbed on siderite surface. After 10 days of reaction, selenite ions are quantitatively reduced and form poorly crystalline elementary selenium. Selenite retention and reduction kinetics are therefore distinct. On the other hand, the fraction of immobilized selenate retained in the solid fraction does not appear to be significantly reduced over the probed timescale (10 days).

For a better understanding of the reduction mechanism of selenite ions by siderite, the properties of bulk and perfect surfaces of siderite were modelled using DFT. We suggest that the properties of the valence electrons can be correctly described only if the symmetry of the fundamental state electronic density is lower than the experimental crystallographic symmetry. We then show that the retention of simple molecules as  $\text{O}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  on siderite and magnesite (10-14) perfect surfaces (perfect cleavage plane, whose surface energy is the lowest according to DFT) can be modelled with good agreement with the literature. Finally, the modelling of selenite surface complexes on magnesite is performed with and without hydration.

These results confirm that selenite should be quantitatively reduced as elementary selenium in presence of siderite, and therefore should not contribute to the overall radiotoxicity of the storage. On the contrary, selenate is seems not to be significantly immobilized nor reduced in presence of siderite.

**Keywords:** Nuclear wastes, siderite, selenium, selenite, selenate, sorption, reduction, X-ray absorption spectroscopy, EXAFS, XANES, Density functional theory, antiferromagnetism, strong correlations, surface, interface

# Table des Matières

---

<b>Abréviations et notation</b>	1
<b>Introduction</b>	3
1. Le problème des déchets nucléaires	5
2. La sécurité à long terme des stockages de déchets nucléaires HAVL	7
3. Choix des systèmes étudiés	8
4. Plan de ce mémoire	10
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés physico-chimiques de la sidérite</b>	11
1. Structure et propriétés physiques	13
<i>1.1. Structure cristalline</i>	13
<i>1.2. Existence de solutions solides</i>	14
<i>1.3. Propriétés de conduction électrique</i>	15
<i>1.4. Propriétés magnétiques</i>	15
<i>1.5. Compressibilité et propriétés à haute pression de la sidérite</i>	16
2. Etats quantiques et propriétés électroniques de la sidérite	18
<i>2.1. Détermination des états électroniques</i>	18
<i>2.2. La sidérite dans la théorie du champ cristallin</i>	18
2.2.1. <u>Etats quantiques de l'ion</u>	18
2.2.2. <u>Structure des niveaux monoélectroniques de l'état de l'ion <math>\text{Fe}^{2+}</math></u>	19
2.2.3. <u>Description des états électroniques dans la théorie des bandes</u>	21
3. Stabilité et solubilité de la sidérite en solution aqueuse	23
<i>3.1. Les ions carbonate en solution aqueuse</i>	23
<i>3.2. Propriétés thermodynamiques du fer en solution aqueuse</i>	25
3.2.1. <u>Le système <math>\text{Fe-H}_2\text{O}</math></u>	25
3.2.2. <u>Le système <math>\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}</math></u>	26
<i>3.3. Solubilité de la sidérite</i>	27
<i>3.4. Cinétiques de précipitation et de dissolution</i>	29
3.4.1. <u>Notion de rayon critique de nucléation</u>	30
3.4.2. <u>Cinétique de précipitation de la sidérite</u>	30
3.4.3. <u>Cinétique de dissolution de la sidérite</u>	31
<i>3.5. Sensibilité de la sidérite à l'oxydation</i>	32
<i>3.6. Synthèse de la sidérite</i>	35
3.6.1. <u>Synthèses électrochimiques</u>	36
3.6.2. <u>Synthèses en conditions hydrothermales</u>	36

3.6.3. <u>Synthèse en conditions standards de température et de pression</u>	37
4. Structure et réactivité de la surface de sidérite	39
4.1. <i>Structure et spéciation de l'interface calcite-eau</i>	39
4.2. <i>Propriétés acido-basiques de l'interface calcite-solution</i>	41
4.3. <i>Propriétés de surface de la sidérite</i>	42
5. Propriétés de rétention de la sidérite	45
5.1. <i>Mécanismes de rétention des ions par les surfaces minérales</i>	45
5.2. <i>Propriétés de rétention des anions et cations par la sidérite</i>	46
6. Chimie du système Se-Fe-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	50
6.1. <i>Thermodynamique du sélénium en solution</i>	50
6.2. <i>Rétention des oxyanions du sélénium par différents minéraux</i>	55
6.2.1. <u>Oxydes et hydroxydes de fer (III)</u>	56
6.2.2. <u>Composés mixtes fer (II)-fer (III)</u>	57
6.2.3. <u>Composés du fer (II)</u>	58
6.3. <i>Rétention des ions sélénite et sélénate par la calcite</i>	61
7. Conclusions	63
 <b>Chapitre 2 : Etude expérimentale de la rétention des oxyanions du sélénium par la sidérite</b>	 65
1. Introduction	67
2. Protocoles expérimentaux	68
2.1. <i>Expériences en laboratoire</i>	68
2.1.1. <u>Synthèse de sélénium élémentaire</u>	71
2.1.2. <u>Synthèse de sidérite</u>	72
2.1.3. <u>Préparation de suspension à l'équilibre de solubilité</u>	73
2.1.4. <u>Réactivité des ions sélénite/sélénate en présence de sidérite</u>	73
2.1.4.1. Rétention du sélénite/sélénate par la sidérite	73
2.1.4.2. Précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate	74
2.1.4.3. Préparation des échantillons pour la spectroscopie d'absorption des rayons X	74
2.2. <i>Expériences sur synchrotron</i>	74
3. Une brève introduction à la spectroscopie d'absorption des rayons X	78
4. Présentation des codes de calcul	80
4.1. <i>Spectroscopie d'absorption des rayons X : IFEFFIT</i>	80
4.2. <i>Thermodynamique</i>	80
4.2.1. <u>PHREEQC</u>	80
4.2.2. <u>Act2 (Geochemist Workbench)</u>	80
5. Résultats expérimentaux de rétention des oxyanions du sélénium par la sidérite	81
5.1. <i>Synthèse de sidérite</i>	81

5.1.1. <u>Conditions de synthèse et caractérisation du solide obtenu</u>	81
5.1.2. <u>Stabilité de la sidérite synthétique vis-à-vis de l'oxygène</u>	85
5.1.3. <u>Surface spécifique</u>	86
<b>5.2. Préparation et caractérisation de suspensions de sidérite à l'équilibre de solubilité</b>	88
5.2.1. <u>Séparation suspension - surnageant</u>	88
5.2.2. <u>Remise en suspension de composition contrôlée</u>	88
<b>5.3. Rétention de l'ion sélénite par la sidérite</b>	89
5.3.1. <u>Stabilité des solutions de sélénite en BAG</u>	89
5.3.2. <u>Cinétique d'immobilisation de l'ion sélénite</u>	90
5.3.3. <u>Mise en évidence de la formation d'une nouvelle phase cristalline</u>	92
<b>5.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X : étude des processus de rétention</b>	93
5.4.1. <u>XANES : mise en évidence d'une réduction du sélénite par la sidérite</u>	93
5.4.1.1. Spectres XANES des références	93
5.4.1.2. Échantillons préparés <i>ex situ</i>	95
5.4.1.3. Échantillons préparés <i>in situ</i>	97
5.4.2. <u>Analyse des spectres EXAFS : caractérisation du produit de réduction</u>	101
5.4.2.1. Spectres de références	101
5.4.2.2. Échantillons issus des expériences de rétention et des blancs	104
<b>5.5. Rétention de l'ion sélénate par la sidérite</b>	108
<b>5.6. Précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate</b>	112
<b>6. Discussion</b>	116
6.1. <i>Devenir à long terme de Se(IV) en présence de sidérite.</i>	116
6.2. <i>Proposition de mécanisme de la réaction entre le sélénite et la sidérite</i>	118
6.3. <i>Devenir à long terme de Se(VI) en présence de sidérite</i>	119
<b>7. Conclusion et perspectives</b>	121

## **Chapitre 3 : Apports de la modélisation *ab initio* à la compréhension d'un système complexe : rétention d'un ion à l'interface solide-solution.**

1. Introduction	125
2. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	126
2.1. <i>Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer</i>	126
2.2. <i>La théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	127
2.3. <i>La fonctionnelle d'échange-corrélation, <math>F_{XC}</math></i>	128
3. Quelques rappels sur la théorie électronique des solides	130
4. Calcul de la densité électronique	132
4.1. <i>Données d'entrée</i>	132
4.1.1. <u>Paramètres physico-chimiques</u>	132
4.1.1.1. Choix de la structure initiale	132
4.1.1.2. Choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation (FXC)	133



4.1.2.	<u>Paramètres numériques</u>	134
4.1.2.1.	Code de calcul	134
4.1.2.2.	Approximation des pseudopotentiels	134
4.1.2.3.	Choix de la base de fonctions d'ondes	135
4.1.2.4.	Conditions périodiques : échantillonnage et convergence en nombre de points K	136
4.1.2.5.	Symétrie numérique	137
4.1.2.6.	Algorithmes SCF	137
4.2.	<b><i>Exploitation des résultats du calcul SCF</i></b>	138
4.2.1.	<u>Energies</u>	138
4.2.2.	<u>Densité électronique</u>	139
4.2.3.	<u>Structures de bandes</u>	140
4.2.4.	<u>Densité d'états électroniques</u>	140
4.3.	<b><i>Optimisation de géométrie</i></b>	141
5.	<b>Présentation du code de calcul CASTEP</b>	142
5.1.	<b><i>Convergence en cut-off et en échantillonnage en point K</i></b>	142
5.2.	<b><i>Références énergétiques</i></b>	144
6.	<b>Symétrie et bande interdite</b>	145
6.1.	<b><i>Symétrie cristalline et symétrie numérique</i></b>	145
6.1.1.	<u>Le théorème de WIGNER (1931)</u>	145
6.1.2.	<u>Le théorème de JAHN &amp; TELLER (1937)</u>	145
6.1.3.	<u>Conséquences pour la symétrie numérique en DFT</u>	146
6.2.	<b><i>Conducteurs, isolants et largeur de la bande interdite en DFT</i></b>	147
7.	<b>Modélisation <i>ab initio</i> de la sidérite massive : structure et propriétés physiques</b>	151
7.1.	<b><i>Etat de l'art de la modélisation en DFT de la sidérite</i></b>	151
7.2.	<b><i>Modélisation des propriétés physiques de la sidérite</i></b>	154
7.2.1.	<u>Spin de l'atome de fer et arrangement magnétique</u>	154
7.2.2.	<u>Estimation de l'énergie d'excitation électronique à température ambiante</u>	156
7.2.3.	<u>Estimation de l'énergie de couplage magnétique</u>	157
7.2.4.	<u>Energie et enthalpie de formation</u>	158
7.2.5.	<u>Volume d'équilibre</u>	160
7.2.6.	<u>Equation d'état</u>	161
7.2.7.	<u>La liaison chimique dans la sidérite</u>	164
7.2.8.	<u>Pression de transition magnétique</u>	166
7.3.	<b><i>Etude de la structure électronique de la sidérite en DFT classique</i></b>	167
7.4.	<b><i>Influence de la symétrie numérique sur la structure électronique de la sidérite</i></b>	171
7.5.	<b><i>L'état fondamental de la sidérite en DFT classique</i></b>	176
7.6.	<b><i>Conclusion</i></b>	178
8.	<b>Etude comparative de la calcite, de la magnésite et de quelques carbonates de métaux de transition (du Cr au Zn)</b>	180
8.1.	<b><i>Propriétés structurales</i></b>	180

8.2. <i>Energies</i>	182
8.3. <i>Effet de la symétrie numérique</i>	182
8.4. <i>Conclusion</i>	183
9. Modélisations de surfaces parfaites de sidérite et de magnésite	185
9.1. <i>Modélisation de surfaces avec un code de calcul périodique</i>	185
9.1.1. <u>Effets des conditions périodiques</u>	185
9.1.2. <u>Energie de surface : définition et méthode de calcul.</u>	186
9.2. <i>Modélisation des surfaces (10-14) de la sidérite et de la magnésite</i>	187
9.2.1. <u>Convergence de l'énergie avec le nombre de plans <math>N_p</math></u>	187
9.2.2. <u>Evolution de l'énergie de surface avec <math>h</math></u>	187
9.3. <i>Résultats</i>	188
9.3.1. <u>Structure et relaxation des surfaces</u>	188
9.3.2. <u>Comparaison des énergies de surfaces relaxées</u>	190
9.4. <i>Conclusions</i>	191
10. Rétention de molécules sur la surface (10-14) de la sidérite et de la magnésite	192
10.1. <i>Adsorptions non dissociative et dissociative de dioxygène.</i>	192
10.2. <i>Adsorption d'une molécule d'eau.</i>	195
10.3. <i>Rétention de l'ion sélénite</i>	199
10.4. <i>Conclusions</i>	207
11. Conclusions et perspectives	204
<b>Conclusion générale</b>	209
1. Résumé des principaux résultats	211
2. Le devenir du sélénium dans les stockages de déchets nucléaires	213
3. Comparaison de résultats d'expériences et de modélisation <i>ab initio</i>	213
4. Perspectives	214
<b>Bibliographie</b>	215
<b>Annexes</b>	233
1. Données expérimentales	233
1.1. <i>Chapitre 2</i>	233
1.2. <i>Chapitre 3</i>	234
2. Bases de données thermodynamiques	236
2.1. <i>Base de donnée thermodynamique du fer et du sélénium</i>	236
2.2. <i>Données thermodynamiques utilisées dans le chapitre 4</i>	239
3. Modèle thermodynamique	241

4. Règles de Hund	243
5. Expression de l'hamiltonien de la DFT	244
6. Equation d'état	245
<b>6.1. Birch-Murnaghan</b>	245
<b>6.2. Vinet et al.</b>	245
7. Méthode de calcul de la fonction de correction des volumes expérimentaux de Zhang et al. (1998)	246
8. Zone de Brillouin des carbonates trigonaux	247
9. Calcul de la surface spécifique de la sidérite	248
10. Hydratation de molécules et de surfaces : une étude préliminaire	250
<b>10.1. <math>DMol^3</math></b>	250
<b>10.2. Sélection de la <math>F_{XC}</math> pour <math>DMol^3</math></b>	251
<b>10.3. Définition de l'énergie d'hydratation</b>	252
<b>10.4. Structure électronique et hydratation de <math>Fe^{2+}</math></b>	253
<b>10.5. Structure électronique de l'anion carbonate <math>CO_3^{2-}</math></b>	257
<b>10.6. Structure électronique et hydratation de l'anion sélénite <math>SeO_3^{2-}</math></b>	259
10.6.1. <u>Structure du sélénite</u>	259
10.6.2. <u>Hydratation de <math>SeO_3^{2-}</math></u>	261
<b>10.7. Rétenion d'un ion sélénite hydraté sur la surface (1-104) de la magnésite</b>	262

## Abréviations et notations

AFM :	Antiferromagnétique
BAG :	Boîte à gants
CSI :	Complexe de sphère interne
CSE :	Complexe de sphère externe
CSO :	Couplage spin-orbite
CSTP :	Conditions standard de température et de pression
DEE :	Densité d'état électronique (eng : Density of States, DOS)
DEEP :	Densité d'état partielle (eng : Partial Density of States, PDOS)
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX :	Diffraction des rayons X
$E_C$ :	Energie de cohésion
$E_C^*$ :	Energie de cohésion <i>ab initio</i> calculée sans prise en compte de l' $E_{PZ}$
EDS :	Spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (eng : Energy Dispersive X-ray Spectrometry)
$E_{\text{Fermi}}$ :	Energie de Fermi
$E_{\text{EX}}$ ou $\epsilon_{\text{EX}}$ :	Energie d'échange
$E_T$ :	Energie totale
$E_{PZ}$ :	Energie de point zéro
$E_S$ :	Energie statique
FTIR :	Spectroscopie d'absorption infra rouge à transformée de Fourier (eng : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy)
$F_{XC}$ :	Fonctionnelle d'échange et de corrélation
EdE :	Equation d'état
EDS :	Spectroscopie de dispersion énergétique (eng : Energy Dispersive Spectroscopy)
ENH :	Electrode normale à hydrogène
EXAFS :	Structure fine étendue d'un spectre XAS (eng : Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FM :	Ferromagnétique
GGA :	Approximation du gradient généralisé (eng : Generalized Gradient Approximation)
HF :	Hartree-Fock
ICP-OES :	Spectroscopie d'émission optique couplée à une torche à plasma induit (eng : Induction Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)
$I_{SO}$ :	Indice de saturation
LDA :	Approximation de la densité locale (eng : Local Density Approximation)
LSDA :	Approximation de la densité de spin locale (eng : Local Spin Density Approximation)
MEB :	Microscopie électronique à balayage
NM :	Non magnétique
$PAI$ :	Produit d'activité ionique
PCN :	Point de charge nulle
p. ex. :	Par exemple
PsP :	Pseudopotentiel

RV :	Rouille verte
SCF :	Procédure de champ autocohérent (eng : Self-Consistent Field)
$S_I$ :	Spin ionique
$S_M$ :	Spin de maille
$T_N$ :	Température de Néel
XAS :	Spectroscopie d'absorption des rayons X (eng : X-ray Absorption Spectroscopy)
XANES :	Structure proche du seuil d'un spectre XAS (eng : X-ray Near Edge Structure)
XPS :	Spectroscopie de photoélectrons X (eng : X-ray Photoelectron Spectroscopy)

## INTRODUCTION



## 1. Le problème des déchets nucléaires

Le développement économique des sociétés contemporaines repose sur l'utilisation de sources d'énergie bon marché. De ce fait, l'ampleur de la demande énergétique, combinée à des préoccupations d'ordre politique (contrôle des sources d'énergie) a conduit au développement de l'exploitation de la plus puissante source d'énergie connue : l'énergie nucléaire. Le choix français de l'adopter comme principal moyen de production d'électricité a pour conséquence la production de déchets radioactifs, qu'il nous appartient de gérer de manière raisonnée du fait de leur très grande toxicité. Il existe de plus d'autres sources de déchets nucléaires, issues majoritairement de la recherche (p. ex. centrales expérimentales, radiochimie), de la médecine (sources de rayons X pour radiologie, radioisotopes pour la médecine nucléaire) et de l'activité militaire (production d'armes atomiques). Sous la dénomination générique de « déchets nucléaires » se cache donc une grande diversité de matériaux, contenant un grand nombre d'éléments chimiques et d'isotopes plus ou moins radioactifs. La gestion des déchets nucléaires a été confiée à l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA).

Contrairement aux toxines chimiques inorganiques dont la toxicité reste essentiellement constante au cours du temps, la radiotoxicité des déchets radioactifs décroît du fait des transformations successives des radioisotopes jusqu'à la formation d'atomes stables. L'essentiel de la logique de gestion des déchets nucléaires repose donc sur le principe du confinement des radionucléides durant une période suffisante pour que leur contribution à la radioactivité dans la biosphère soit du même ordre de grandeur que la radioactivité naturelle. Cette démarche peut être facilitée par la séparation des déchets nucléaires, comme cela est fait en France ; la séparation poussée permet d'optimiser les solutions de confinement pour chaque type de déchet identifié (Tableau 1). S'il est possible d'envisager une gestion des déchets nucléaires à vie courte ( $t_{1/2} < 30$  ans) à l'échelle humaine, ce n'est pas le cas des déchets de haute et moyenne activité et à vie longue (MAVL et HAVL). Les déchets HAVL (de Haute Activité et à Vie Longue), en particulier, qui ne représentent que 0,2 % du volume total des déchets nucléaires produits, en contiennent l'essentiel de la radioactivité et resteront très actifs pendant plusieurs centaines de milliers d'années (Figure 1). Cette forte activité résiduelle est due à la présence de certains isotopes particuliers à vie très longue, comme par exemple le  $^{79}\text{Se}$  dont la période de demi-vie est actuellement estimée à  $2,95 \cdot 10^5$  ans (SINGH, 2002). Cette durée étant de loin supérieure à la longévité de toutes les civilisations connues passées et présentes, ces déchets ne peuvent être raisonnablement gérés sur de telles périodes que par des solutions excluant toute intervention ultérieure. Des méthodes d'élimination définitive des déchets nucléaires ont été envisagées, tel l'envoi dans l'espace ou l'incinération dans des réacteurs dédiés. Elles ne sont cependant pas retenues actuellement comme méthodes de référence, que ce soit pour des raisons économiques, technologiques et éthiques (par exemple, le prix de la charge utile et les risques d'explosion du lanceur ont disqualifié l'envoi des déchets dans l'espace ; l'existence de verrous technologiques pour la génération de hauts flux de protons pénalise l'incinération des actinides mineurs par ADS). La solution de référence retenue aujourd'hui en France est le stockage réversible des déchets dits *ultimes* dans une formation géologique profonde (plusieurs centaines de mètres). Garantir la sécurité d'un site de stockage HAVL implique cependant de pouvoir prédire son évolution à



très long terme. Cela passe nécessairement par une modélisation puisqu'il est impossible d'effectuer des expériences sur une telle durée. Pour que cette modélisation soit la plus fiable possible, elle doit prendre en compte à la fois les propriétés du déchet (nature, composition, emballage), du site géologique (nature, propriétés physico-chimiques et mécaniques de la roche) et des processus mis en œuvre sur cette période de temps (corrosion des conteneurs, altération du verre et des bétons, migration des radioéléments dans les couches géologiques profondes). L'évolution du site est modélisée comme la succession d'étapes qui contrôlent la vitesse à laquelle les radionucléides piégés dans les déchets ultimes pourront migrer hors du site de stockage (ANDRA, 2005). Chacune de ces étapes doit être décrite avec précision.

*Tableau 1 : Classification des déchets nucléaires en France. TFA : Très Faible Activité. FMA : Faible et Moyenne Activité. FA : Faible Activité. MA : Moyenne Activité. HA : Haute Activité. VC : Vie Courte. VL : Vie Longue. (ANDRA, 2009)*

Type de déchet	Durée de vie	Origine	Proportion		Mode de traitement
			Volume	Activité	
TFA	$t_{1/2} < 30$ ans	Démantèlement & résidus miniers	20,1 %	$>0,1$ %	Centre TFA de l'ANDRA
FMA-VC	$t_{1/2} < 30$ ans	Installations nucléaires, recherche, médical	68,8 %	$>0,1$ %	Stockage de surface
FA-VL	$t_{1/2} > 30$ ans	Anciennes activités industrielles, démantèlement des premiers réacteurs	7,2 %	$>0,1$ %	Entreposage de longue durée
MA-VL	$t_{1/2} > 30$ ans	Usines de cycle du combustible, recherche (CEA)	3,6 %	5,0 %	Stockage géologique profond
HA-VL	$t_{1/2} \gg 30$ ans	Produits de fission et d'activation des combustibles usés	0,2 %	95,0 %	Stockage géologique profond

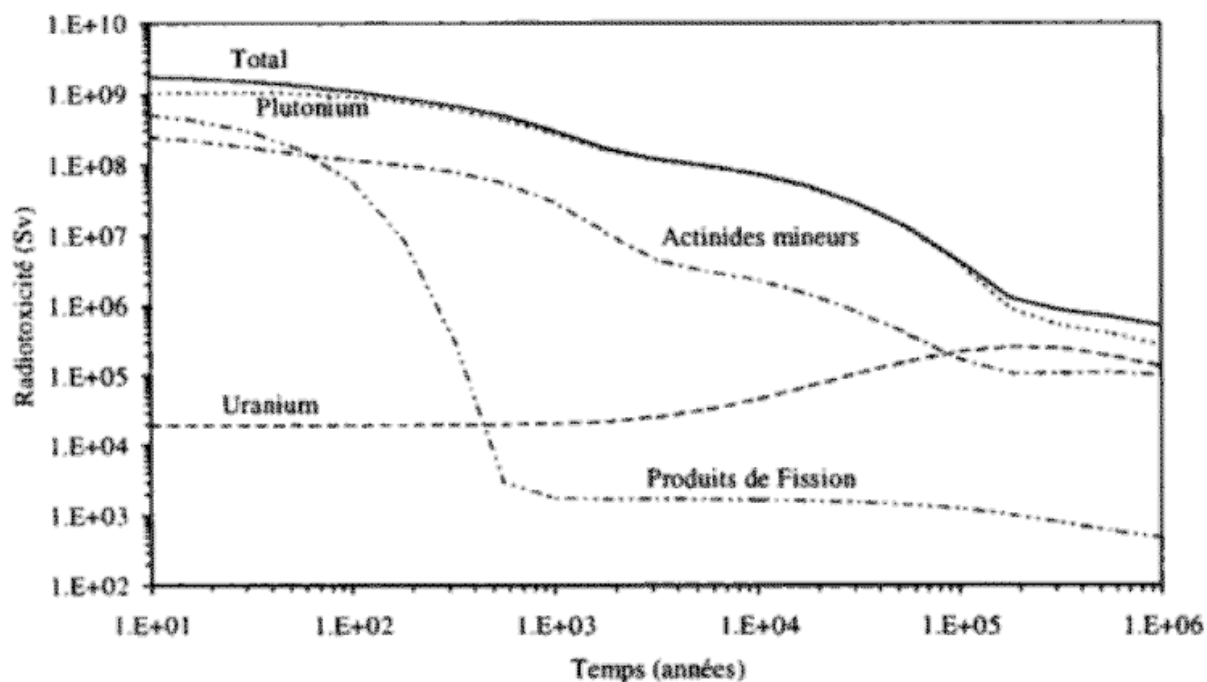


Figure 1 : Représentation de la radiotoxicité (en risque potentiel d'ingestion : unité en dose exprimées en Sv/TWh électrique) des composants du combustible nucléaire irradié, d'après BOULLIS, 1997.

## 2. La sécurité à long terme des stockages de déchets nucléaires HAVL

Les déchets HAVL produits en France sont issus du retraitement du combustible utilisé. Le combustible utilisé est d'abord refroidi en piscine, puis il est dissous et l'uranium et le plutonium sont récupérés (procédé PUREX). A l'issue de cette étape, la solution résiduelle est incinérée et les cendres contenant les produits de fission et d'activation sont vitrifiées pour former un verre nucléaire borosilicaté de type R7T7 (ANDRA, 2005). Ce verre est ensuite coulé dans un conteneur en inox pour constituer un colis. Les colis sont actuellement entreposés en surface dans des installations dédiées. Les solutions de stockage géologique profond actuellement étudiées consisteraient à placer ces colis dans des surconteneurs en acier faiblement allié au carbone, dont la vitesse de corrosion est connue et constante avec le temps. L'ensemble colis-conteneur serait ensuite installé dans un site de stockage souterrain situé dans une couche de roche. La roche actuellement étudiée est une roche argileuse dure de type argilite (mélange d'argiles, de quartz et de calcite) d'âge Callovo-Oxfordien ( $\approx$  - 160 millions d'années), qui possède notamment des propriétés de faible porosité et de forte capacité de rétention chimique qui en font un milieu idéal pour un site de stockage puisque la migration y serait contrôlée par des phénomènes de diffusion moléculaire (ANDRA, 2005).

La première étape faisant suite à la fermeture du site est sa re-saturation aqueuse, qui va progressivement amener la mise en contact des conteneurs avec un milieu aqueux dont la composition devrait être contrôlée par celle des argilites du Callovo-Oxfordien (VINSOT *et al.*, 2008 ; GAUCHER *et al.*, 2009). Les conteneurs sont dimensionnés pour isoler totalement les déchets pendant *a minima* 4000 ans. Durant cette période, le surconteneur sera soumis à la corrosion. Cette phase se déroulera essentiellement à pH neutre, en conditions anoxiques et réductrices, sous une pression lithostatique d'environ 50 bar et à une température inférieure à

90°C (ANDRA, 2005). Après corrosion du surconteneur, puis du conteneur, le verre lui-même sera exposé à l'eau du site et sera lixivié (c'est-à-dire dissous, avec départ des éléments chimiques). Certains radionucléides pourraient alors migrer hors du site de stockage. Leurs vitesses de migration dépendent des vitesses de déplacement des eaux dans les milieux géologiques, des vitesses de diffusion des radionucléides dans les eaux porales et de leur affinité pour les phases minérales rencontrées : produits de corrosion du conteneur dans le champ proche, argilites dans le champ lointain.

### 3. Choix des systèmes étudiés

Parmi les radio-isotopes susceptibles d'être solubilisés de manière quantitative et de migrer sur de longues distances, le sélénium occupe une place particulière. Comme nous l'avons déjà présenté, le  $^{79}\text{Se}$ , produit de fission de  $^{235}\text{U}$ , est un radio-isotope à vie longue. Bien que la teneur des déchets nucléaires en  $^{79}\text{Se}$  soit faible, de l'ordre de 5 g/t de combustible (BOULLIS, 1997), le  $^{79}\text{Se}$  a été identifié comme étant l'un des contributeurs majoritaires (avec  $^{129}\text{I}$  et  $^{36}\text{Cl}$ ) à la radioactivité résiduelle à laquelle pourraient être exposés les organismes à la surface de la terre, après migration à travers l'ensemble des couches géologiques (Figure 3). Ces trois éléments sont présents en solution sous forme anionique qui, contrairement aux cations, sont plutôt mobiles dans les argiles car faiblement immobilisés à la surface des minéraux de la formation hôte, malgré des paramètres de transport diffusif moins pénalisant (coefficient de diffusion et porosité accessible plus faibles que pour les cations ; DESCOSTES *et al.*, 2008). Cependant, dans le cas du sélénium, ces modélisations peuvent faire l'objet de deux critiques. D'une part, elles supposent que le sélénium restera sous forme anionique oxydée de sélénite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ). Or, la mobilité du sélénium dans les sols dépend largement de son état d'oxydation (FRANKENBERGER & BENSON, 1999). En effet le sélénium est très mobile sous la forme des oxyanions sélénite ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) et sélénate ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ), mais forme des phases solides insolubles lorsqu'il est réduit ( $\text{Se}^{0, -\text{I}, -\text{II}}$ ). Un changement d'état d'oxydation du sélénium pourrait donc conduire à son immobilisation. D'autre part, les modélisations ne tiennent pas compte de toutes les interactions possibles et, en particulier, de celles ayant lieu dans l'environnement proche du stockage, dans la couche de produits de corrosion du conteneur. Or, les propriétés de rétention de ces composés pourraient modifier singulièrement la vitesse de migration des anions.

C'est notamment le cas de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), un carbonate de fer (II) qui peut être observé dans des expériences de corrosion en milieu argileux anoxique (voir Figure 2) et dont la formation lors de la corrosion des surconteneurs de fer est attendue (BILDSTEIN, 2006). La sidérite est aussi présente dans les argilites du Callovo-Oxfordien (GAUCHER *et al.*, 2004). Cependant, l'affinité de la sidérite pour les oxyanions du sélénium n'était pas connue au début de ce travail.

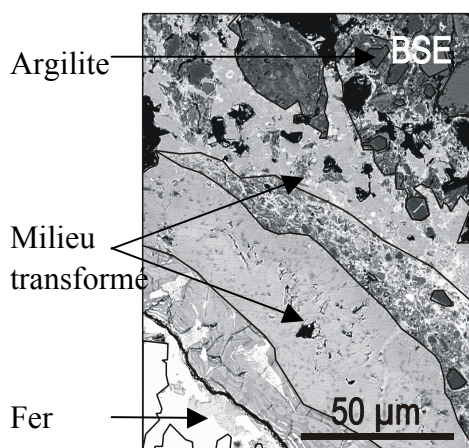


Figure 2 : Micrographie de la couche de corrosion se formant à l'interface fer-argilite à 90 °C après 8 mois de corrosion. La zone indiquée « milieu transformé » contient de la sidérite. SCHLEGEL et al., 2008.

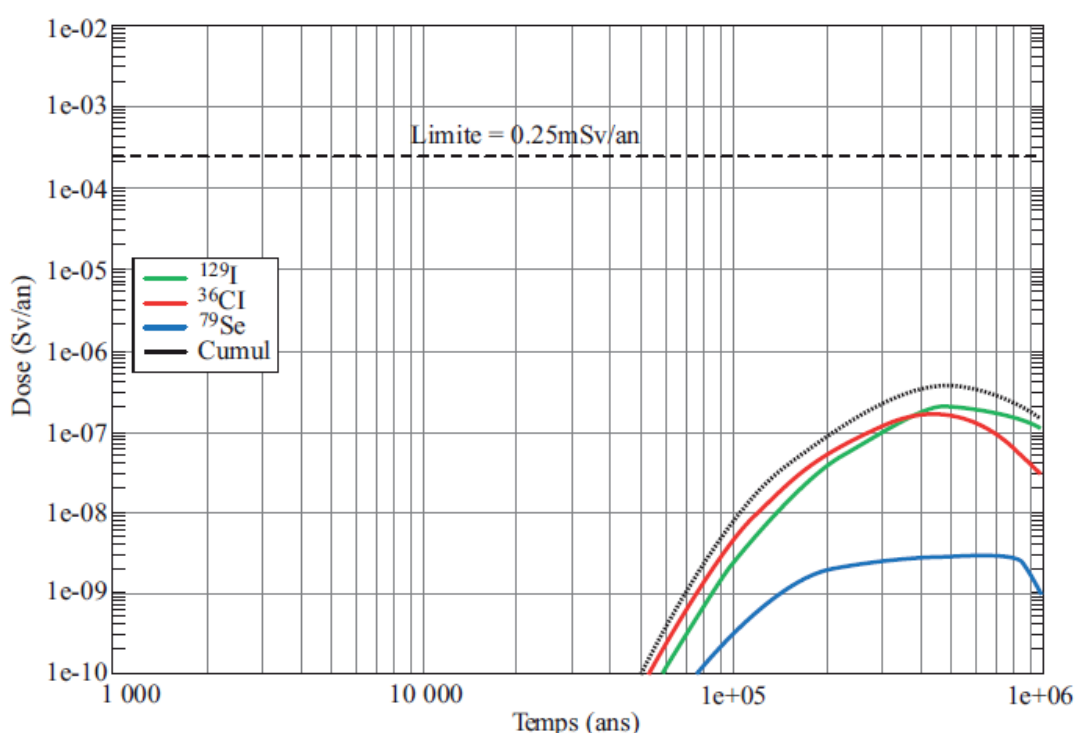


Figure 3 : Evolution (dans des conditions normales) de la dose en fonction du temps à l'exutoire pour un site de stockage de type HAVL (type Bure). MEPLAN & NUTTIN, 2006.

Structuralement, la sidérite est très proche de la calcite, dont les propriétés d'immobilisation des ions sélénite et sélénate a été largement étudiée (p. ex. COWAN *et al.*, 1990 ; REEDER *et al.*, 1994 ; LAMBLE *et al.*, 1995 ; CHENG *et al.*, 1997). Le mécanisme de cette immobilisation est bien connu, dépend des propriétés structurales de la calcite et diffère beaucoup entre le sélénite et le sélénate. D'autre part, il a été montré que les ions sélénite et sélénate sont immobilisés sous forme réduite en présence de composés du fer (II) (MYNENI *et al.*, 1997 ; ZINGARO *et al.*, 1997). De la même manière, on peut se demander si, à l'instar de l'uranium (ITHURBIDE *et al.*, 2009) la sidérite ne pourrait pas immobiliser et réduire les oxyanions du sélénium et, si oui, de quelle nature serait le mécanisme de cette interaction

Apporter une réponse claire à cette question implique d'étudier les interactions entre le sélénium et un substrat de type sidérite dont les propriétés physico-chimiques (en particulier

de surface) sont connues et contrôlées. Nous avons choisi d'utiliser une sidérite synthétique et de privilégier les études en solution, dont les résultats sont analysés au regard des données thermodynamiques connues. Afin de pouvoir extrapoler ces résultats au milieu naturel, nous essaierons d'identifier la vitesse et l'étendue de cette interaction en fonction des paramètres physico-chimiques. Ceci permettra d'acquérir le maximum d'informations analytiques sur les mécanismes de cette interaction. La caractérisation de l'environnement du sélénium est réalisée à l'échelle nanométrique à l'aide de la spectroscopie d'absorption des rayons X (acronyme anglais: XAS) alors que la modélisation *ab initio* est utilisée pour modéliser l'interface sidérite-solution avec pour objectif d'utiliser la connaissance du système issu des caractérisations structurales par XAS, à la même échelle. Le couplage entre ces deux techniques a déjà été mis en évidence comme permettant d'avoir accès à des informations intéressantes (p. ex. PEACOCK & SHERMANN, 2004). L'originalité de ce travail réside notamment dans son interdisciplinarité, les études de chimie expérimentales et de modélisation *ab initio* étant réalisées par l'auteur, et par la mise en relation de concepts issus de ces deux disciplines et permettant leur dialogue.

Dans ce travail le logiciel Act2, faisant partie de la suite de logiciels Geochemist's Workbench Professional 7.0 édité par Rockware, a été utilisé pour la réalisation de diagrammes de solubilité et de diagrammes de Pourbaix (Eh/pH). Le logiciel PHREEQC (PARKURST & APPELO, 1999) a été utilisé conjointement pour la réalisation de calculs de solubilité et de spéciation à l'équilibre thermodynamique. Les figures présentant des structures cristallines ont été réalisées à l'aide de Materials Studio v4.4, édité par Accelrys®.

## 4. Plan de ce mémoire

Dans le premier chapitre de ce travail nous présentons tout d'abord un état de l'art sur les propriétés de la sidérite tant du point de vue physique (propriétés structurales, électroniques, magnétiques) que chimique (thermodynamique, solubilité, réactivité). Puis nous nous intéressons successivement à la chimie du fer, du carbonate et du sélénium. Nous avons utilisé dans ce chapitre une base de données thermodynamiques du fer et du sélénium que nous avons élaborée à partir de plusieurs sources distinctes et en veillant à obtenir un ensemble cohérent et qui est présenté en Annexe 2 ; nous l'exploitons ensuite afin de mieux comprendre les propriétés de ce système. Enfin, nous cernons au mieux la nature des mécanismes de rétention des oxyanions du sélénium par des phases solides comparables à la sidérite (p. ex. (hydr)oxydes de fer, carbonates) d'après la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes méthodes utilisées pour synthétiser la sidérite et pour étudier la rétention des anions sélénite et sélénate dans des suspensions de sidérite, ainsi que les caractérisations structurales effectuées par XAS. La différence de comportement entre les ions sélénite et sélénate est discutée. Nous proposons une ébauche de mécanisme réactionnel permettant d'expliquer ces différents comportements.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation *ab initio* de l'interface sidérite-solution, réalisée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, nous étudions dans un premier temps la structure électronique de la sidérite et ses propriétés, qui sont validées par comparaison aux données expérimentales publiées. Puis nous présentons la modélisation de surfaces de sidérite et d'un carbonate isotypique de la sidérite, la magnésite  $\text{MgCO}_3$ . Nous étudions alors les différents complexes de surface pouvant se former sur la surface (10-14), plan de clivage parfait de ces deux carbonates.

## **CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SIDERITE**



## 1. Structure et propriétés physiques

La sidérite est un minéral appartenant à la famille des carbonates dont la formule chimique est  $\text{FeCO}_3$ . On peut distinguer plusieurs grandes familles de carbonates selon leurs symétries et la présence de molécules d'eau et/ou de groupements hydroxyle dans leurs réseaux cristallins (Tableau 1). La sidérite appartient à celle des carbonates rhomboédriques, de formule brute  $\text{MCO}_3$  dans laquelle M est un cation divalent. M peut donc être un élément de la colonne des alcalino-terreux ou un métal de transition.

Tableau 1 : Quelques exemples de carbonates, regroupés par type et par symétrie cristalline

Type	Nom	Formule brute	Symétrie
Rhomboédrique	Calcite	$\text{CaCO}_3$	(R-3c)
	Magnésite	$\text{MgCO}_3$	
	Sidérite	$\text{FeCO}_3$	
	Rhodochrosite	$\text{MnCO}_3$	
	Smithonite	$\text{ZnCO}_3$	
	Dolomite	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	
Orthorhombique	Aragonite	$\text{CaCO}_3$	(Pmcn)
	Strontianite	$\text{SrCO}_3$	
	Withérite	$\text{BaCO}_3$	
	Céruosite	$\text{PbCO}_3$	
Hydraté	Nesquehonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(P2 <sub>1</sub> /n)
Hydroxylé	Hydromagnésite	$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(P2 <sub>1</sub> /c)
	Malachite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	(P2 <sub>1</sub> /a)

Les propriétés physiques de la sidérite sont intéressantes à plus d'un titre. Malgré une structure cristalline simple, la sidérite présente des propriétés magnétiques complexes qui ont fait l'objet de nombreuses études. Son comportement à haute pression ainsi que ses propriétés magnétiques sont présentées ici. A première vue, ces propriétés physiques ne semblent pas immédiatement utiles pour comprendre la réactivité chimique de la sidérite. Cependant, c'est à partir d'elles qu'il est possible de comprendre sa structure électronique. Or, la structure électronique de la sidérite joue un rôle fondamental dans sa réactivité chimique. De plus, une bonne connaissance de la relation entre la structure électronique et les propriétés physiques de la sidérite est nécessaire pour pouvoir entreprendre la modélisation à l'échelle quantique de systèmes qui en sont majoritairement constitués. Nous commençons par présenter les propriétés de la sidérite expérimentalement mesurables avant d'en venir aux interprétations qui en ont été faites à l'échelle quantique.

### 1.1. Structure cristalline

La structure de la sidérite peut être décrite comme un empilement de plans d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Ces plans sont perpendiculaires à un axe de symétrie ternaire, qui définit l'axe de symétrie d'une maille hexagonale (Figure 1, axe *c*). Les données cristallographiques essentielles sont résumées dans le Tableau 2 et les positions atomiques dans le Tableau 3. Tous les sites de fer sont équivalents. Chaque atome de fer est en position



de Wyckoff  $2b$ , de symétrie 3 et a pour premiers voisins six atomes d'oxygène distants de  $d_{\text{Fe-O}} = 2,1445(5) \text{ \AA}$ . Ces atomes d'oxygène appartiennent à six groupements carbonate différents et forment un octaèdre de coordination du fer ( $\text{FeO}_6$ ) qui possède un axe de symétrie d'ordre 3 parallèle à l'axe  $[0001]$  du cristal. L'octaèdre  $\text{FeO}_6$  est allongé le long de cet axe avec une distorsion de l'angle de l'octaèdre de  $2^\circ$ . Sa symétrie locale est  $C_{3v}$ . Chaque atome d'oxygène forme une liaison avec deux atomes de fer appartenant à deux plans  $(0001)$  différents. La liaison Fe-O-Fe forme un angle de  $120^\circ$ . Enfin, un axe de symétrie  $C_2$  passe le long de chaque axe C-O des ions carbonate, de longueur  $d_{\text{C-O}} = 1,2875(6) \text{ \AA}$ . Les deux atomes de fer coordonnés à un atome d'oxygène donné sont images l'un de l'autre par cet axe  $C_2$ .

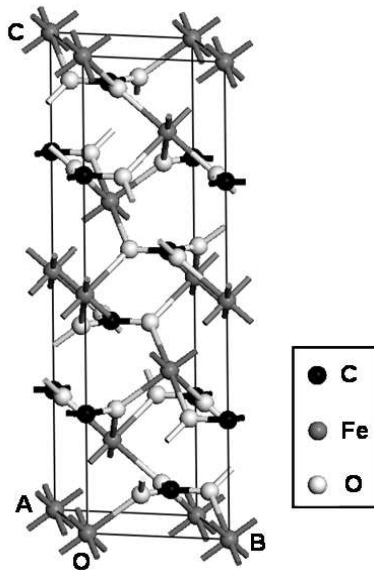


Figure 1 : Maille conventionnelle de la sidérite.

Tableau 2 : Données cristallographiques de la sidérite, d'après EFFENBERGER et al. (1981).

Groupe d'espace	R-3c (167)
Maille conventionnelle	Hexagonale
$N$ formule/mailles	6
$a$ (Å)	4,6916(4)
$c$ (Å)	15,3787(16)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	293, 17(8)
Maille primitive	Rhomboédrique
$N$ formule/mailles	2
$a$ (Å)	5,798
$\alpha$ (°)	47,729
$V$ (Å <sup>3</sup> )	97,064

Tableau 3 : Positions des atomes dans la maille primitive de sidérite

Atome	Position de Wyckoff	Multiplicité	Coordonnées fractionnaires		
			x	y	z
Fe	$b$	2	0,0000	0,0000	0,0000
C	$a$	2	0,0000	0,0000	0,2500
O	$e$	6	0,2743	0,0000	0,2500

## 1.2. Existence de solutions solides

De manière générale, les carbonates sont des composés ioniques et présentent une structure relativement lâche qui se prête facilement à la substitution d'un cation par un autre de taille et de charge comparable. En effet, la sidérite forme des solutions solides continues avec la rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) et la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), ainsi qu'une solution solide partielle avec la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (LIPPMANN, 1980). Dans ce dernier cas, la grande différence de rayon ionique entre  $\text{Fe}^{2+}$  (0,78 Å) et  $\text{Ca}^{2+}$  (1,00 Å) (SHANNON, 1976) peut expliquer le fait que la solution solide ne soit que partielle. D'autres métaux divalents peuvent aussi être aisément incorporés dans la structure de la sidérite (Ni, Co, Cu) (PTACEK, 1992). De ce fait, la plupart des échantillons naturels de sidérite contiennent des quantités significatives de  $\text{Mn}^{2+}$  et

de  $\text{Mg}^{2+}$  (FRENCH, 1971 et références incluses). Il est donc difficile d'obtenir des échantillons purs de sidérite naturelle.

### 1.3. Propriétés de conduction électrique

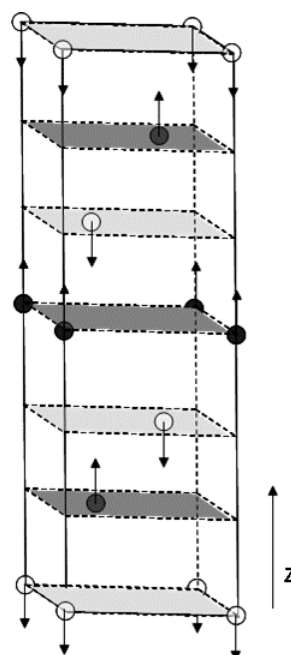
La sidérite est systématiquement présentée comme étant un solide isolant, mais cela n'a été fermement établi dans aucune publication. Certaines caractéristiques semblent cependant l'indiquer. D'une part, la sidérite est un produit de corrosion des aciers par le  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Elle agit sur leurs surfaces comme une couche passivante (CROLET *et al.*, 1998). Or, si la sidérite était conductrice, on devrait observer de la corrosion galvanique. La sidérite peut donc être classée soit dans la catégorie des mauvais conducteurs, soit dans la catégorie des isolants. D'autre part, la sidérite ne présente jamais l'éclat métallique caractéristique des métaux ou des semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite. Enfin, il est observé expérimentalement que la sidérite se charge sous faisceau d'électrons lors d'analyses en microscopie électronique à balayage et XPS (DESCOSTES *et al.*, 2000).

### 1.4. Propriétés magnétiques

Lorsque la sidérite est refroidie en dessous d'une certaine température appelée température de Néel ( $T_N$ ), elle acquiert des propriétés magnétiques spécifiques. Ces propriétés ont été expliquées par l'apparition à basse température d'une organisation des moments magnétiques portés par les atomes de fer. Dans la sidérite, la valeur moyenne du moment magnétique total porté par l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $\approx 5 \mu\text{B}$  (PRINZ *et al.*, 1973). Des mesures de susceptibilité magnétique (BIZETTE, 1951), de pouvoir rotatoire magnétique (BECQUEREL & VAN DEN HANDEL, 1939) et surtout de diffraction neutronique (ALIKHANOV, 1959 ; PICKART, 1960) ont permis de mettre en évidence que la sidérite appartient à la classe des matériaux antiferromagnétiques. Sa structure est présentée Figure 2. Tous les moments magnétiques appartenant à un même plan (0001) ont le même sens et sont donc couplés ferromagnétiquement les uns aux autres. Le sens des moments alterne le long de l'axe [0001] ; les plans (0001) sont donc couplés antiferromagnétiquement. La valeur de la  $T_N$  de la sidérite, sous laquelle l'ordre antiferromagnétique apparaît, a été établie à  $37,77 \pm 0,02 \text{ K}$  (PAYNE *et al.*, 1996).

Par ailleurs, la sidérite possède une forte anisotropie magnétique. Ses moments magnétiques sont pratiquement parfaitement alignés le long de l'axe trigonal [0001] de la maille, c'est pourquoi le magnétisme de la sidérite est dit *colinéaire* ou *uniaxial*. De plus, la norme des moments magnétiques est identique sur tous les sites de fer. Pour ces raisons, la sidérite est très bien décrite dans le cadre du modèle d'Ising (PAYNE *et al.*, 1996), dans lequel les moments magnétiques ne sont pas décrits comme des vecteurs mais comme des scalaires dont le signe dépend du sens du moment.

Figure 2 : Structure magnétique de la sidérite. Les moments magnétiques sont représentés sous forme vectorielle. Les plans ferromagnétiques sont grisés de couleurs différentes selon le sens des moments.



Le métamagnétisme est une propriété d'une certaine classe de matériaux antiferromagnétiques qui a été définie par BECQUEREL & VAN DEN HANDEL (1939) pour décrire les propriétés d'échantillons naturels de sidérite. Lorsque un composé métamagnétique est placé dans un champ magnétique parallèle à la direction de ses moments magnétiques et d'intensité supérieure à une valeur critique, les moments magnétiques s'alignent sur le sens du champ et le composé effectue une transition vers un état ferromagnétique. L'existence de cette transition métamagnétique dans la sidérite a été redémontrée de manière indépendante par JACOBS (1963). La valeur du champ critique a été mesurée à  $\approx 12 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$  ( $\approx 150 \text{ kOe}$ ). Les théories de la transition métamagnétique indiquent que la valeur de champ critique est proportionnelle à la force du couplage antiferromagnétique. Cette valeur ainsi que celle de la  $T_N$  sont relativement élevées par comparaison par exemple à celles du  $\text{FeCl}_2$  (respectivement  $\approx 11 \text{ kOe}$  et  $23,5 \text{ K}$ ). Cela met en évidence la forte intensité relative du couplage antiferromagnétique entre les atomes de fer dans la sidérite (STRYJEWSKI & JIORDANO, 1977).

### 1.5. Compressibilité et propriétés à haute pression de la sidérite

A l'aide de mesures de vitesse du son et de module élastique réalisées sur un échantillon de sidérite naturel, CHRISTENSEN (1972) propose une valeur du module de compressibilité  $K$  de la sidérite de  $116 \text{ GPa}$  à une pression de  $0,2 \text{ GPa}$ . Ce résultat est en bon accord avec ceux de ZHANG *et al.* (1998), qui étudient la compressibilité de la sidérite à haute pression et haute température à l'aide de la diffraction des rayons X. Ils proposent une valeur du module de compressibilité  $K_0 = 117 \pm 1 \text{ GPa}$  à pression nulle et à température ambiante. Les mesures de ZHANG *et al.* (1998) mettent par ailleurs en évidence une compressibilité plus importante de la maille selon l'axe  $c$  ( $4,35(6) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) que selon l'axe  $a$  ( $1,66(4) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ), ce qui est typique des carbonates rhomboédriques.

Une transition d'état haut spin vers bas spin se produit dans la sidérite entre  $46$  et  $56 \text{ GPa}$  (MATTILA *et al.*, 2007). Elle a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption

des rayons X, en suivant le déplacement en énergie de la raie  $K_{\beta}$  du fer en fonction de la pression. Une telle transition est observée dans les isolants de Mott et est causée par l'augmentation du champ cristallin en fonction de la pression, la transition s'opérant lorsque la levée de dégénérescence liée au champ cristallin devient supérieure à l'énergie d'échange (PASTERNAK *et al.*, 1997). Ce type de transition a été observé dans d'autres matériaux, comme  $Mg_xFe_{1-x}SiO_3$  (STACKHOUSE *et al.* 2007).

SHI *et al.* (2008) ont modélisé le comportement à haute pression de la sidérite à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Leurs calculs indiquent que la transition s'accompagne d'une modification du module de compressibilité du solide. Des doutes pèsent cependant sur certains des résultats de SHI *et al.* (2008), compte tenu d'erreurs dans la description de la structure électronique de la sidérite (sur laquelle reposent ces résultats). Ce point sera développé dans le chapitre 3.

## 2. Etats quantiques et propriétés électroniques de la sidérite

### 2.1. Détermination des états électroniques

Les propriétés électroniques d'un solide dépendent des différents états que peuvent prendre ce système. Ces états découlent de la résolution de l'équation de Schrödinger, qui s'exprime dans un système n'évoluant pas dans le temps par

$$H.\Psi = E.\Psi \quad (1)$$

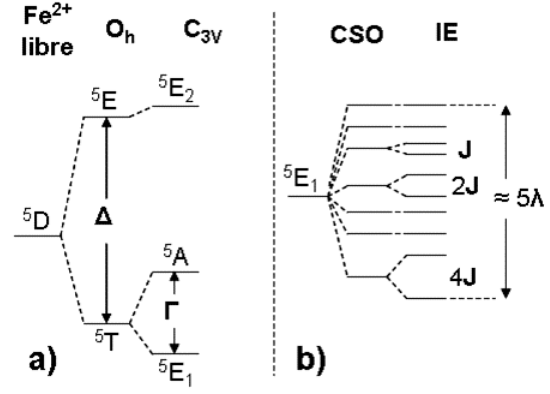
avec  $H$  l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde et  $E$  l'énergie. L'état d'un système est la fonction d'onde  $\Psi$  associée à ce système. Si le système est un électron, on parlera d'état *monoélectronique* ; s'il s'agit d'un ion, on parlera d'état *de l'ion*. L'état de l'ion est souvent décrit par la donnée de l'état monoélectronique de chacun des électrons constituant l'ion ; il s'agit d'une approximation qui néglige les effets dus à la *corrélacion* électronique. Un *niveau* correspond à l'énergie  $E$  associée à un ou plusieurs états. Si plusieurs états sont associés à un même niveau, le niveau est dit *dégénéré*. L'opérateur Hamiltonien  $H$  décrit toutes les contributions à l'énergie : énergie cinétique, interaction entre particules, influences des champs électriques ou magnétiques externes au système. Enfin, l'état *fondamental* d'un système est celui d'énergie minimale.

### 2.2. La sidérite dans la théorie du champ cristallin

#### 2.2.1. Etats quantiques de l'ion

La sidérite, comme la calcite, est un minéral fortement ionique (HAZONI, 1971 ; SPIERING *et al.*, 1976). De ce fait, la configuration électronique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'intérieur du cristal peut être écrite comme  $[\text{Ar}]3d^64s^0$ . KANAMORI (1958) a modélisé la levée de dégénérescence des états de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans le  $\text{FeCl}_2$  dans l'approximation de l'ion libre en champ cristallin. Les résultats obtenus sont transposables à la sidérite car la symétrie locale du site du fer est identique dans les deux solides. Le terme spectroscopique de l'état fondamental de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre peut être obtenu à l'aide des règles de Hund (rappelées en Annexe 4, p. 243) et s'écrit  $^5D$  (moment cinétique orbital  $L=2$ , moment cinétique de spin  $S=2$ ). Dans la sidérite, le champ cristallin au niveau des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est essentiellement créé par les atomes d'oxygène en position de plus proches voisins. Il est de symétrie pratiquement cubique ( $O_h$ ), avec une faible distorsion trigonale ( $C_{3v}$ ). Ce champ lève partiellement la dégénérescence orbitalaire des états de l'ion, la partie de spin restant inchangée. La composante cubique du champ lève la dégénérescence des états  $D$  en un doublet  $E$  et un triplet  $T$ . Dans le cas de l'état fondamental  $^5D$ , le triplet  $^5T$  est le plus bas en énergie et est séparé de l'état  $^5E$  par  $\Delta \approx 1,24$  eV. La composante trigonale du champ lève la dégénérescence des états  $T$  en un singulet  $A$  et un doublet  $E$ . Dans le cas de l'état  $^5T$ , le doublet constitue l'état fondamental orbitalaire de l'ion et est séparé de l'état  $A$  par  $\Gamma \approx 0,19$  eV. La Figure 3a illustre le schéma de levée de dégénérescence proposé par KANAMORI (1958).

Figure 3 : Schéma de levée de dégénérescence des états de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre dans le champ cristallin de la sidérite. a) effet des composantes cubique ( $O_h$ ) et trigonale ( $C_{3v}$ ) du champ cristallin. b) effet du couplage spin-orbite (CSO) et de l'interaction d'échange (IE) sur l'état fondamental. Voir Tableau 4 pour les valeurs de  $\Delta$ ,  $\Gamma$ ,  $\lambda$  et  $J$ .



Le couplage spin-orbite vient perturber l'état  $5E_1$  dont la dégénérescence est égale à dix (OKIJI & KANAMORI, 1964). Elle est alors levée et l'état fondamental de la sidérite devient un doublet spin-orbite. Les deux états constituant le doublet ont une forte anisotropie magnétique et produisent des champs magnétiques d'intensité identique mais de sens opposés au niveau du noyau de fer (CHOUDHARY *et al.*, 1972). La dégénérescence de ce doublet fondamental est levée par interaction avec le champ magnétique interne du cristal (OK, 1969). Cette interaction est issue de l'apparition de l'ordre antiferromagnétique lorsque  $T < T_N$  ; expérimentalement, l'état fondamental non dégénéré de la sidérite n'est observé que pour  $T \approx 4 \text{ K}$  soit bien en dessous de  $T_N$  (BECQUEREL & VAN DEL HANDEL, 1939). Certaines transitions entre les différents états résultant de ces faibles interactions ont pu être mesurées à basse température par spectroscopie d'absorption infra-rouge lointain (p. ex. PRINZ *et al.*, 1973), par spectroscopie Raman (p. ex. POPKOV *et al.*, 1972 ; LANGILLE & O'SHEA, 1972), ou par mesure de temps de vol de neutrons (p. ex. LYNN *et al.*, 1975). Ces résultats ont permis de calculer l'ordre de grandeur des contributions énergétiques des différents effets, résumées dans le Tableau 4. Le résultat de ces nombreuses études est discuté par ZHOU & YIN (1993) et résumé dans le schéma de levée de dégénérescence de la Figure 3b.

Tableau 4 : contributions énergétiques des différentes sources de levées de dégénérescence dans le modèle de l'ion libre.  $\Delta$  : champ cristallin cubique ;  $\Gamma$  : champ cristallin trigonal ;  $\lambda$  : couplage spin-orbite ;  $J$  : interaction d'échange (ZHOU & YIN, 1993).

Contribution	Energie (eV)
$\Delta$	1,240
$\Gamma$	0,186
$\lambda$	0,012
$J$	0,001

### 2.2.2. Structure des niveaux monoélectroniques de l'état de l'ion $\text{Fe}^{2+}$

A partir du schéma de levée de dégénérescence des états de l'ion de la Figure 3a, on peut justifier de façon formelle une approximation de la structure des niveaux monoélectroniques de l'état fondamental de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans le champ cristallin, aboutissant à la Figure 4. Cette déduction est faite couramment dans la littérature (p. ex. GOODENOUGH *et al.*, 1961), bien que souvent de façon implicite. Le peuplement du niveau  $3d$  du fer doit respecter le terme fondamental de l'ion libre  $5D$ . Il se fait de manière à ce que les spins de cinq électrons  $3d$  soient parallèles et que le sixième soit antiparallèle, configuration

dite *haut-spin*. Les cinq premiers électrons forment donc une demi-couche remplie  $3d_{up}$  (spin up). L'énergie du niveau  $3d_{up}$  est stabilisée par les conséquences de l'échange (au sens du principe de Pauli pour des particules indiscernables) par rapport à une seconde demi-couche  $3d_{down}$ , seulement peuplée du sixième électron (voir Figure 4). L'énergie d'échange  $\varepsilon_{ex}$  est la différence énergétique entre le niveau  $3d_{up}$  et le niveau  $3d_{down}$  (voir Figure 4). En application du théorème de KOOPMANS (1934), elle peut être estimée comme étant la différence d'énergie entre l'état fondamental  ${}^6S(3d_{up}^5)$  et l'état excité  ${}^4G(3d_{up}^4 3d_{down}^1)$  de l'ion  $Fe^{3+}$  (SUGAR & CORLISS, 1985), soit  $\varepsilon_{ex} \approx 4,0$  eV (voir Figure 4,  $\varepsilon_{ex} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ). Si  $\varepsilon_{ex}$  est suffisamment grande devant les termes du champ cristallin qui lèvent la dégénérescence des niveaux  $3d_{up}$  et  $3d_{down}$ , l'influence des états up sur les états down, via les populations, est négligeable. Nous allons le supposer dans un premier temps et cela sera vérifié plus loin. Il est alors possible de traiter séparément la levée de dégénérescence des niveaux  $3d_{up}$  et  $3d_{down}$ . L'éclatement du niveau  $3d_{down}$  dans le champ cristallin peut être décrit dans le cadre de l'approximation monoélectronique. Le potentiel qui s'applique sur l'électron  $3d_{down}$  ne sera pas modifié par l'évolution de la demi-couche  $3d_{up}$  sous l'effet du champ cristallin, car cette demi-couche conserve sa symétrie sphérique. La composante cubique du champ lève la dégénérescence du niveau  $3d_{down}$  sous forme d'un niveau  $t_{2g}$  et d'un niveau  $e_g$ . Le niveau  $e_g$  est constitué des états de type  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  dont les lobes pointent vers les atomes d'oxygène ; il est donc déstabilisé, par répulsion électrostatique, par rapport au niveau  $t_{2g}$ . La composante trigonale du champ vient ensuite lever la dégénérescence du niveau  $t_{2g}$  en un niveau  $a_g$  et un niveau  $e_{1g}$  doublement dégénéré. D'après OKIJI & KANAMORI (1964), le niveau  $e_{1g}$  est le niveau fondamental. Son peuplement est à l'origine d'un moment cinétique orbital susceptible de perturber le champ magnétique interne du noyau de l'atome. La densité électronique associée à ce niveau est asphérique, puisqu'il est constitué de deux états  $d$ . Il crée donc de plus un champ électrique pouvant être à l'origine d'un éclatement quadripolaire des niveaux excités du noyau de  $Fe^{57}$ . Ces deux effets ont été mesurés par spectroscopie Mössbauer à basse température sur un échantillon naturel de sidérite (ONO & ITO, 1964), établissant physiquement le fait que le dernier niveau peuplé possède un caractère  $d$  doublement dégénéré. On voit donc que les propriétés magnétiques de l'ion  $Fe^{2+}$  sont liées à celle de ce dernier électron. Bien que la structure du niveau  $3d_{up}$  ne l'influence pas, on notera qu'ici encore la symétrie du champ provoque l'éclatement du niveau  $3d_{up}$  en trois niveaux  $e_1$ ,  $e_2$  et  $a$ . Cependant, cet éclatement ne peut être décrit correctement dans le cadre du modèle d'ion libre en champ cristallin. En effet l'ordre de stabilité et les écarts énergétiques entre les niveaux  $e_1$ ,  $e_2$  et  $a$  sont influencés par la formation de liaisons covalentes avec les orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène voisins, comme nous le montrerons au cours de ce travail.

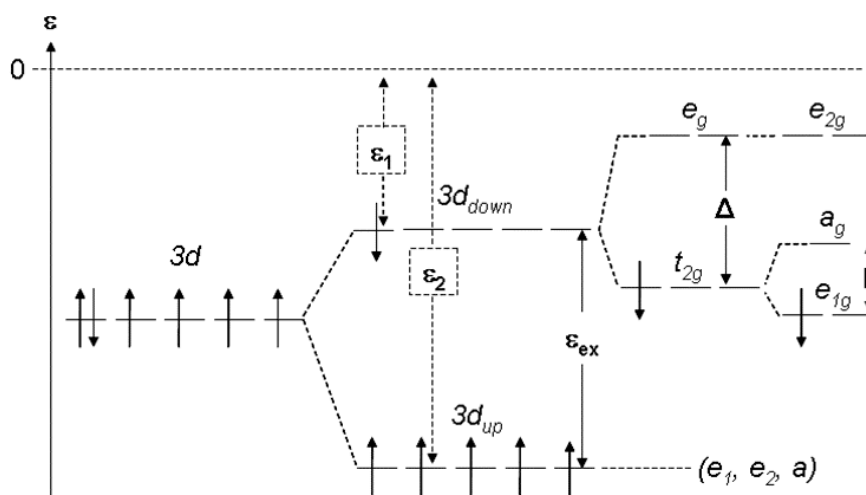


Figure 4 : Schéma de levée de dégénérescence du niveau électronique 3d de l'état fondamental du  $\text{Fe}^{2+}$  dans le champ cristallin de la sidérite. La référence est l'énergie d'un électron libre à l'infini de l'ion.

Il semble possible d'expliquer la dégénérescence des états excités de l'ion  ${}^5A_1$  et  ${}^5E_2$  par celle des configurations correspondant aux états  $(3d_{\text{up}} {}^5a_g^1)$  et  $(3d_{\text{up}} {}^5e_{2g}^1)$ , respectivement. Une telle considération nous conduit à suggérer que l'énergie  $\Delta$  est identique dans les Figure 3 et Figure 4 ; il en va de même pour  $\Gamma$ . Cela est possible car la dégénérescence orbitale de l'état de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et celle de son niveau 3d sont identiques ( $L = 2$ )<sup>1</sup>. Il est cependant nécessaire de faire de plus l'approximation que l'énergie totale du cœur électronique, de structure  $\text{Fe}^{3+}$  (soit  $[\text{Ar}] 3d^5$ ), n'est pas modifiée par le champ cristallin, ce qui est au moins vrai à l'ordre un de perturbation ; la levée de dégénérescence des niveaux de l'ion libre est alors entièrement causée par le dernier électron. En conséquence, la valeur de l'énergie d'éclatement octaédrique  $\Delta$  ( $\approx 1,24$  eV) est petite devant  $\varepsilon_{\text{ex}}$  ( $\approx 4,0$  eV) ce qui valide l'hypothèse (effectuée plus haut) sur la possibilité de traiter séparément les niveaux  $3d_{\text{up}}$  et  $3d_{\text{down}}$ . En conclusion, le dernier électron ( $3d_{\text{down}}$ ) du fer dans la sidérite possède un caractère non-liant pratiquement atomique.

### 2.2.3. Description des états électroniques dans la théorie des bandes

Le modèle de l'ion libre en champ cristallin ne tient compte ni de la possibilité de formation de liaisons covalentes, ni de celle de délocalisations électroniques dans le réseau périodique. Or, les orbitales  $3d_{\text{up}}$  du fer et celles des oxygènes voisins se combinent pour former des liaisons faiblement covalentes, qui ne peuvent être décrites dans le cadre du modèle de l'ion libre en champ cristallin. La théorie électronique des solides a été développée afin de pouvoir décrire des systèmes périodiques contenant des électrons délocalisés sur de nombreuses mailles. Elle a été utilisée de manière indépendante par trois auteurs, qui ont abordé le problème de la structure électronique de la sidérite dans ce cadre théorique par modélisation *ab initio*, à l'aide théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). SHI *et al.* (2008) ont modélisé la transition haut-spin - bas-spin que la sidérite effectue à haute pression

<sup>1</sup> Ce n'est généralement pas le cas. Par exemple, l'ion  $\text{Co}^{2+}$  possède la configuration  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$  avec le terme spectroscopique  ${}^4F$ , soit  $L = 3$ . Le moment cinétique orbital de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  est différent de celui du niveau électronique 3d, de même que son éclatement dans le champ cristallin.



et qui avait été mise en évidence expérimentalement par ZHANG *et al.* (1998). SHERMAN (2009) a comparé la structure électronique issue de calculs DFT avec des résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil de l'oxygène dans la sidérite. Enfin, BLANCHARD *et al.* (2009) utilisent la DFT pour simuler les propriétés vibrationnelles (phonons) de la sidérite, ainsi que de la pyrite et de l'hématite, afin de prévoir le fractionnement isotopique du fer entre ces trois solides.

La DFT présente cependant des difficultés théoriques spécifiques qu'il est nécessaire de présenter pour pouvoir comprendre ces travaux. Nous y reviendrons donc dans le chapitre 3, dédié à la modélisation *ab initio*, où nous en faisons une étude critique.

### 3. Stabilité et solubilité de la sidérite en solution aqueuse

La sidérite est susceptible de se dissoudre dans l'eau et de libérer des espèces fer et carbonate, selon la réaction



Cette relation simple montre que la stabilité de la sidérite est directement liée aux activités de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dissous. Nous allons donc exposer dans un premier temps les données de spéciation du carbonate et du fer en solution pour montrer comment ces variations de spéciation sont susceptibles d'influencer la solubilité de la sidérite. Dans un deuxième temps, les cinétiques de dissolution/précipitation de la sidérite seront discutées.

#### 3.1. Les carbonates en solution aqueuse

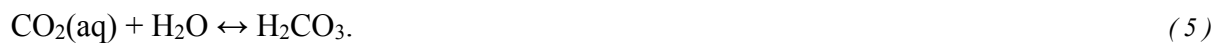
Les ions carbonate sont issus de la dissolution dans l'eau du  $\text{CO}_2(\text{g})$ , via l'équilibre



défini par sa constante de Henry tel que

$$K_{\text{H}}(\text{CO}_2) = (\text{CO}_2(\text{aq}))/P_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

avec  $P_{\text{CO}_2}$  la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . L'espèce  $\text{CO}_2(\text{aq})$  réagit en solution avec l'eau pour former l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  selon



L'équilibre ( 5 ) est fortement déplacé vers l'espèce  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , mais est très rapide (STUMM & MORGAN, 1996), si bien que la totalité du  $\text{CO}_2$  dissous peut être considéré comme réactif, on peut donc introduire l'espèce  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  tel que



Il vient alors que

$$K_{\text{H}}(\text{CO}_2) = (\text{H}_2\text{CO}_3^*)/P_{\text{CO}_2}. \quad (7)$$

L'acide carbonique est un diacide faible dont les  $pK_{\text{a}}$  sont définis ci-dessous :



La spéciation des carbonates en solution est donc dépendante du pH, comme le montre la Figure 5. A  $\text{pH} < 4$ , la forme  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  est prédominante en solution. Pour  $4 < \text{pH} < 8,6$  les

carbonates sont majoritairement sous forme d'un mélange des espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  et  $\text{HCO}_3^-$ , dont les proportions respectives sont fonction du pH. Pour  $8,6 < \text{pH} < 12,5$  il s'agit, de la même manière, d'un mélange entre les espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Enfin, à  $\text{pH} > 12,5$  la forme  $\text{CO}_3^{2-}$  prédomine en solution.

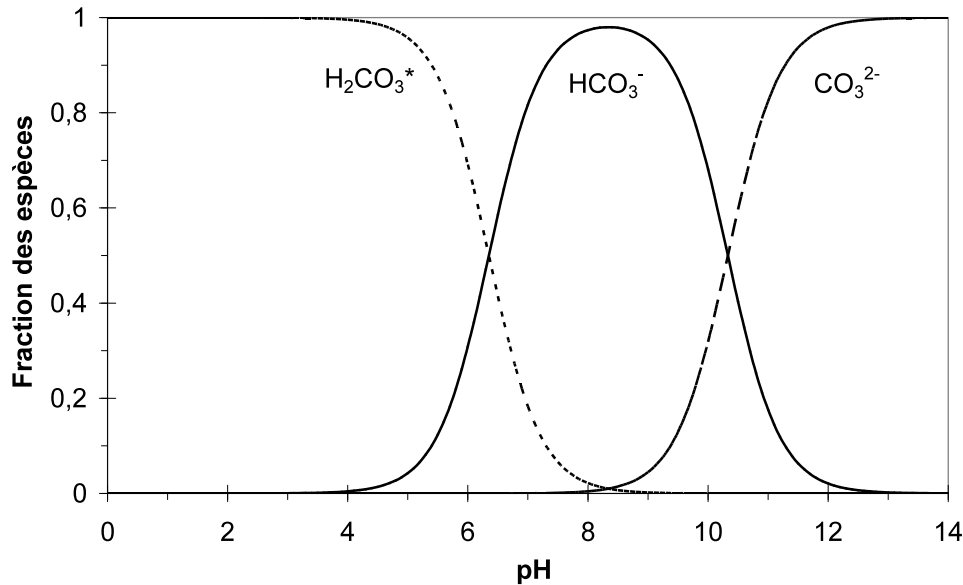


Figure 5 : Spéciation du carbonate en fonction du pH.

Il est possible d'exprimer l'activité de chacune des espèces carbonatées en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) et de celle de  $(\text{H}^+)$  à partir des équations ( 8 ) et ( 9 ). Or, dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , La relation d'électroneutralité de la solution s'écrit

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2.[\text{CO}_3^{2-}]. \quad (10)$$

Si en première approximation, on néglige les coefficients d'activité (dilution infinie), on peut alors exprimer la concentration de protons  $[\text{H}^+]$  en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  comme

$$P_{\text{CO}_2} = ([\text{H}^+]^2 - K_{\text{ap}}) / (K_{\text{a1}}.K_{\text{H}}.(1 + 2.K_{\text{a2}}/[\text{H}^+])) \quad (11)$$

avec  $K_{\text{ap}}$  la constante d'autoprotolyse de l'eau.

L'équation ( 11 ) est représentée Figure 6 ; à  $P_{\text{CO}_2}$  donnée, la concentration de  $\text{H}^+$  dans une eau pure à l'équilibre avec les carbonates en solution a une valeur unique toujours inférieure à 7. Par exemple, le pH d'une eau pure à l'équilibre avec la pression de  $\text{CO}_2(\text{g})$  atmosphérique est de 5,6. D'autre part, imposer  $\text{pH} < 3$  implique d'imposer une pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  supérieure à 10 bars. Pour pouvoir atteindre des pH supérieurs à 7 ou inférieurs à  $\approx 4$ , il sera donc nécessaire d'ajouter une autre espèce en solution, acide ou base.

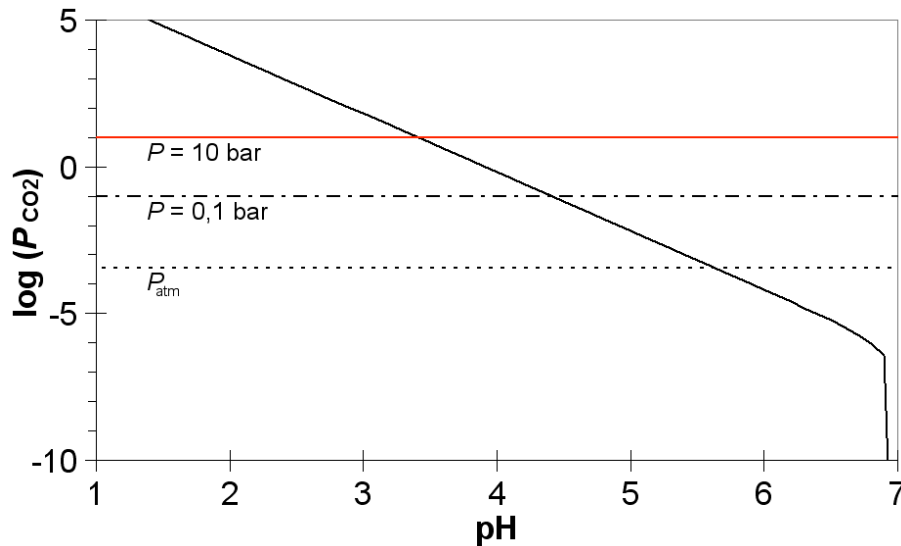


Figure 6 : Pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en fonction du pH d'après l'équation ( 11 ).

$$P_{\text{atm}} = 340 \text{ ppmV. A } P = 0,1 \text{ bar, pH} = 4,4.$$

### 3.2. Propriétés thermodynamiques du fer en solution aqueuse

#### 3.2.1. Le système Fe-H<sub>2</sub>O

La Figure 7 présente le diagramme de prédominance potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix) du système Fe-H<sub>2</sub>O pour une concentration totale en fer  $[\text{Fe}]_t$  de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans ce diagramme, les espèces dissoutes majoritaires sont représentées en blanc, les phases solides sont grisées. Ce diagramme met en évidence que le fer peut exister à l'équilibre aux degrés d'oxydation +II ou +III dans le domaine de stabilité de l'eau. Pour un potentiel d'oxydoréduction élevé (potentiel oxydant), le domaine de stabilité du  $\text{Fe}^{3+}$  aqueux est limité aux pH acides ( $\text{pH} < 2$ ). À pH plus élevé, le fer précipite sous forme de goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), un oxy-hydroxyde ferrique. Des potentiels d'oxydoréduction modérés à faibles ( $E_h < 0,6 \text{ V/ENH}$ ) favorisent la prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  en solution. Avec l'augmentation du pH cependant, cette espèce tend à s'oxyder et à précipiter, soit sous forme de goethite, soit, à des potentiels d'oxydoréduction très faibles ( $E_h < -0,3 \text{ V/ENH}$ ), sous forme de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), un oxyde mixte Fe(II)-Fe(III). Il apparaît donc que, pour  $[\text{Fe}]_t \geq 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , les espèces de Fe(III) dominent la spéciation du fer solide dans l'eau pure et que les espèces de Fe(II) ne sont thermodynamiquement stables que pour des potentiels réducteurs en milieu acide ou proche de la neutralité.

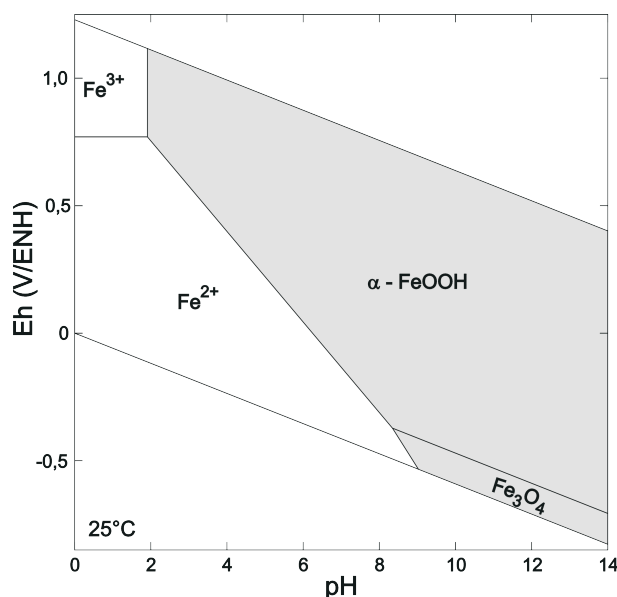


Figure 7 : Diagramme de Pourbaix du système Fe-H<sub>2</sub>O avec  $[Fe]_t = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.2.2. Le système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Dans la suite de ce travail, les diagrammes de solubilités dans lesquels la  $P_{\text{CO}_2}$  est imposée ne sont représentés que dans la zone dans laquelle les activités de carbonates respectent les limites du modèle de Davies (pour plus de détails, voir Annexe 3 p. 241).

La présence de carbonates dans le système Fe-H<sub>2</sub>O modifie de manière sensible la spéciation du fer. Par exemple, pour une quantité totale de fer de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  comparable à celle de la Figure 7 mais à l'équilibre avec une pression partielle de CO<sub>2</sub>(g) atmosphérique, le domaine de prédominance de la magnétite disparaît et est remplacé par celui des complexes carbonatés du Fe (II) (Figure 8a). Une telle modification de la spéciation est exacerbée si on impose une quantité totale de carbonates de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , laquelle correspond à la quantité imposée à pH = 7,7 pour  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$  (Figure 8b). La présence de carbonate modifie donc la nature des espèces prédominantes, en particulier à potentiel réducteur et à pH neutre à basique. La présence de complexes du carbonate a pour effet d'élargir le domaine de prédominance du Fe(II) aqueux. A plus forte concentration de fer, on constate l'apparition d'un domaine dans lequel la sidérite solide est stable pour des pH proches de la neutralité et des potentiels d'oxydoréduction très faibles (Figure 8c). La zone de stabilité de la sidérite est très restreinte en pH et Eh. Les concentrations élevées de fer favorisent également la stabilité de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), mais sur un domaine de potentiel redox très restreint. Si on augmente la pression partielle de CO<sub>2</sub>(g), par exemple jusqu'à  $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ bar}$ , la zone de prédominance de la sidérite s'étend vers les potentiels plus oxydants et des pH plus acides et celle de la magnétite disparaît (Figure 8d).

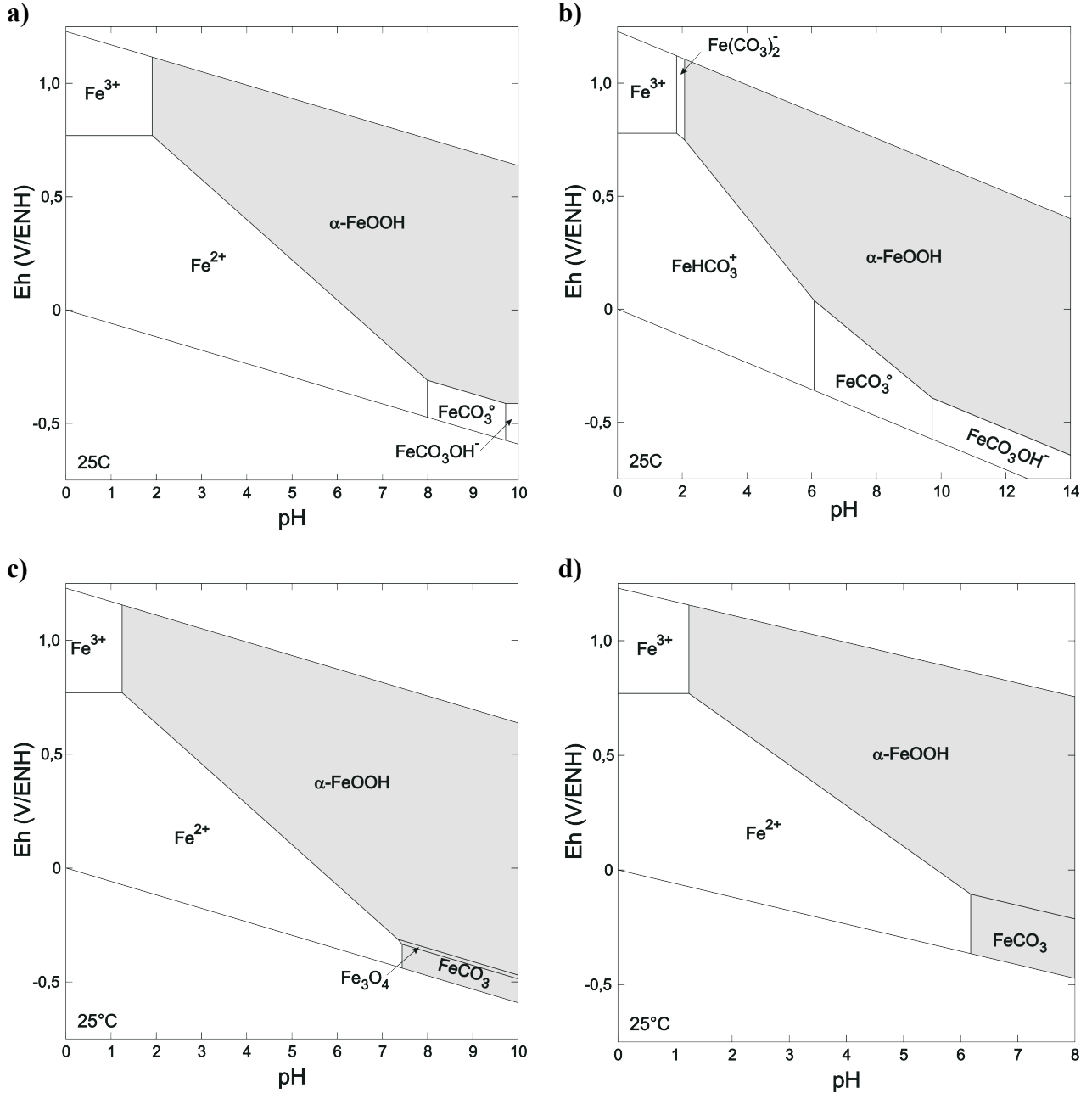


Figure 8 : Diagrammes de Pourbaix du système  $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  réalisés dans les zones de pH limitées aux domaines de concentrations réalistes pour les carbonates en solution ; a) Entre  $0 < \text{pH} < 10$  avec  $[\text{Fe}]_t = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 3.10^{-4} \text{ atm} = P_{\text{CO}_2} \text{ atmosphérique}$  ; b) Entre  $0 < \text{pH} < 14$  avec  $[\text{Fe}]_t = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HCO}_3^-] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ; c) Entre  $0 < \text{pH} < 10$  avec  $[\text{Fe}]_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 3.10^{-4} \text{ atm} = P_{\text{CO}_2} \text{ atmosphérique}$  ; d) Entre  $0 < \text{pH} < 8$  avec  $[\text{Fe}]_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ atm}$ .

### 3.3. Solubilité de la sidérite

Les diagrammes de Pourbaix présentés dans la section précédente montrent que la sidérite est stable dans des conditions réductrices et à pH proche de la neutralité. La zone de prédominance de la sidérite dépend essentiellement de l'activité des carbonates. La constante de solubilité de la sidérite,  $K_{\text{SO}}$ , définie par la réaction ( 2 ) s'exprime comme

$$K_{\text{SO}} = (\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}). \quad (12)$$

La valeur de cette constante a été mesurée par de nombreux auteurs (Tableau 5). Les valeurs mesurées varient de plus d'un facteur cinq entre les valeurs extrêmes. Cette variabilité semble être essentiellement liée à la qualité cristalline des solides de départ utilisés et aux traitements subi par ces solides avant les expériences (NORDSTROM *et al.*, 1990). Par exemple, une étape de déshydratation avant les mesures peut diminuer d'un facteur quatre la solubilité d'un échantillon de sidérite (JENSEN *et al.*, 2002).

Tableau 5 : Constantes de solubilité de la sidérite extraites de la littérature, d'après JENSEN *et al.* (2002).

pK <sub>SO</sub>	Méthode	Auteur
10,43	Remise en suspension de cristaux hydratés	JENSEN <i>et al.</i> (2002)
10,45	Précipitation d'une solution sursaturée	SINGER & STUMM (1970)
10,68	(Non présentée)	LATIMER (1952)
10,77	Précipitation d'une solution sursaturée	GREENBERG & TOMSON (1992)
10,80	Remise en suspension de cristaux déshydratés	BRUNO <i>et al.</i> (1992)
10,89	Remise en suspension de cristaux hydratés	SMITH (1918)
10,93	Remise en suspension de cristaux hydratés	PTACEK & REARDON (1992)
10,99	Remise en suspension de cristaux	BRAUN (1991)
11,03	Remise en suspension de cristaux déshydratés	JENSEN <i>et al.</i> (2002)
11,03	Remise en suspension de cristaux hydratés	PTACEK & BLOWES (1994)
11,20	Remise en suspension de cristaux déshydratés	REITERER <i>et al.</i> (1981)

Dans le cadre de ce travail, la valeur retenue est

$$pK_{SO} = -\log_{10}(K_{SO}) = 10,80 \text{ (à } 25^{\circ}\text{C).} \quad (13)$$

Cette valeur fait partie d'un jeu de données thermodynamiques cohérentes pour la spéciation du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (CHIVOT, 2004), qui seront utilisées dans ce travail.

La Figure 9a présente la solubilité de la sidérite en équilibre avec une  $P_{CO_2}$  atmosphérique en fonction du pH, en supposant qu'il n'y a pas d'oxydation du fer dissous. On constate qu'à pH < 8 la solubilité diminue avec le pH, en suivant l'équation-bilan



La solubilité minimale de la sidérite est atteinte pour  $8 < \text{pH} < 10$ , zone dans laquelle les complexes de carbonates ferreux sont dominants.

À  $P_{CO_2} = 0,1$  bar, on constate que la zone de solubilité minimale est déplacée vers  $6,8 < \text{pH} < 8,6$  (Figure 9b), de la même manière que la zone de prédominance de la sidérite dans les diagrammes de Pourbaix (Figure 8). La concentration minimale de  $Fe^{2+}$  en solution à l'équilibre avec la sidérite est d'environ  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et elle varie peu entre ces deux  $P_{CO_2}$ .

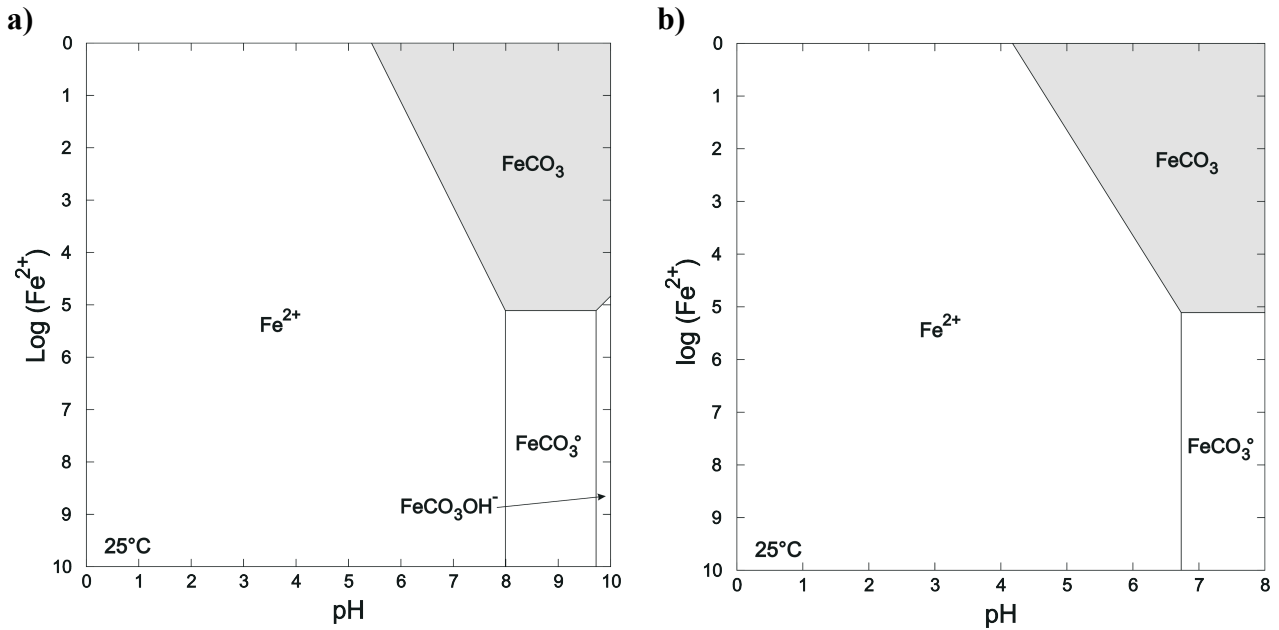


Figure 9 : Solubilité de la sidérite dans les zones de pH limitées aux domaines de concentrations réalistes pour les carbonates en solution a) pour  $P_{CO_2} = 3.10^{-4}$  bar, b) pour  $P_{CO_2} = 0,1$  bar.

### 3.4. Cinétiques de précipitation et de dissolution

Dans une solution de composition donnée, la sidérite peut précipiter ou se dissoudre en fonction de l'indice de saturation de la solution vis-à-vis de la sidérite. Cet indice de saturation  $I_{SO}$  est défini par

$$I_{SO} = \text{Ln}(PAI/K_{SO}) \quad (15)$$

où  $PAI$  est le produit d'activité ionique des espèces dissoutes. Par exemple, dans le cas de la réaction de dissolution de la sidérite dans l'eau pure (2), on a

$$PAI = (\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}). \quad (16)$$

$I_{SO}$  est alors simplement lié à l'enthalpie libre de la réaction de dissolution par

$$\Delta G = R.T.I_{SO}. \quad (17)$$

Si l'indice de saturation  $I_{SO}$  est supérieur à zéro, l'enthalpie de la réaction (1) sera positive et la sidérite devrait précipiter : le système est sur-saturé ; s'il est égal à zéro, le système est à l'équilibre. Enfin, si  $I_{SO}$  est inférieur à zéro, la sidérite devrait se dissoudre car le système est sous-saturé.

Des eaux naturelles sursaturées par rapport à la sidérite sont fréquemment observées. Ce phénomène a été expliqué par l'absence de nucléi de sidérite susceptibles de permettre la précipitation de ce solide (JENSEN *et al.*, 2002). De manière générale, la précipitation, de même que la dissolution, sont des phénomènes contrôlés par l'existence de surfaces ou de germes en solution (STUMM & MORGAN, 1996). Une bonne compréhension de ces processus



est un préalable nécessaire à l'étude de processus de surfaces plus complexes, tel que l'adsorption ou les réactions d'oxydoréduction se déroulant à l'interface.

#### 3.4.1. Notion de rayon critique de nucléation

Dans une solution homogène faiblement sur-saturée ( $I_{SO}$  proche de zéro), en absence de germes, on n'observe pas de précipitation. Ceci est dû au fait que l'enthalpie libre de formation de l'interface solide-solution contrebalance le gain en enthalpie libre lors de la formation du solide (STUMM & MORGAN, 1996). De ce fait, la variation totale de l'enthalpie libre lors de la formation d'une particule sphérique de rayon  $r$  s'exprime comme

$$\Delta G_j = -(4\pi r^3/3V).k_b.T.\ln I_{SO}^{1/n} + 4\pi r^2\gamma \quad (18)$$

avec  $V$  le volume moléculaire,  $n$  le nombre d'ion par unité de formule du composé ( $n = 2$  pour la sidérite),  $r$  le rayon du germe et  $\gamma$  l'énergie de surface. Pour un  $I_{SO}$  donné, l'énergie libre de formation d'un noyau dépend de la valeur de  $r$  et passe par un maximum avant de décroître. Ce maximum  $\Delta G^*$  constitue une barrière d'activation.

La vitesse de formation  $J$  des germes est donnée par une loi d'Arrhenius

$$J = A.\exp(-\Delta G^*/k_b.T) \quad (19)$$

En pratique, cette vitesse est négligeable si  $I_{SO}^{1/n} < 10$  (STUMM & MORGAN, 1996).

Si la solution contient des particules solides, la nucléation et la croissance pourront se produire préférentiellement à l'interface entre le solide et la solution. En effet, la présence d'une surface préexistante permettra la formation d'un germe sans augmentation notable de l'enthalpie libre du système et la vitesse de la précipitation dépendra essentiellement de la quantité de surface (ou surface spécifique) accessible pour la réaction. Elle dépendra aussi de la différence structurale entre le solide préexistant et le solide formé.

En conclusion, lorsque l'indice de saturation est faible, la germination en solution ou nucléation homogène devient très lente. Les processus de croissance cristalline sont alors gouvernés par l'adsorption des ions constitutifs à la surface d'un solide préexistant.

#### 3.4.2. Cinétique de précipitation de la sidérite

WAJON *et al.* (1985) ont étudié les produits de précipitation issus de la réaction à  $pH \approx 6$  entre un effluent industriel riche en fer et divers échantillons de sols contenant des quantités variables de carbonates de calcium et de magnésium. Les auteurs ont pu modéliser la vitesse de disparition du fer à l'aide d'une loi de croissance de la sidérite, basée sur l'hypothèse que la vitesse de croissance est proportionnelle au carré de l'indice de saturation (NANCOLLA, 1979). La vitesse de précipitation de la sidérite devrait donc devenir extrêmement lente lorsqu'on l'on est proche de la saturation. Cela permettrait d'expliquer pourquoi des suspensions de sidérite synthétiques restent sur-saturées même après des durées d'équilibrage de plusieurs mois (SINGER & STUMM, 1970 ; WAJON *et al.*, 1985 ; JENSEN *et al.*, 2002).

Les vitesses de précipitation de la sidérite ont été mesurées en fonction de la température par GREENBERG & TOMSON (1992). Dans des tubes scellés, un excès de sidérite est placé à température fixe ( $25 < T < 94$  °C) en suspension dans l'eau sous forte pression de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $\approx 2$  bar), provoquant sa dissolution. Lorsqu'un équilibre est atteint, une précipitation est induite par diminution de la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $< 0,35$  bar). Cette précipitation a lieu à pH acide (estimé à  $\text{pH}_i \approx 4$ ), à cause de la  $P_{\text{CO}_2}$ . GREENBERG & TOMSON observent une dépendance en température de la vitesse de précipitation et notent que la vitesse initiale de précipitation mesurée semble limitée par la cinétique de déshydratation du fer sur la surface en cours de croissance (NIELSEN, 1986). En utilisant la loi d'Arrhenius

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (20)$$

les auteurs proposent deux valeurs de l'énergie d'activation de la réaction correspondant à deux modèles cinétiques distincts ( $E_a = 108,3 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $E_a' = 95,8 \pm 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Ces deux valeurs sont de l'ordre de grandeur de  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui est compatible avec une cinétique limitée par une réaction chimique de surface (NANCOLLA, 1979).

### 3.4.3. Cinétique de dissolution de la sidérite

La cinétique de dissolution de la sidérite a été étudiée par de nombreux auteurs, dans des conditions acides à neutre ( $4 < \text{pH} < 7$ ) en fonction de la température (30 à 80 °C) (BRAUN, 1991), du pH ( $1 < \text{pH} < 12$ ), en présence et en absence d'oxygène dissout (DUCKWORTH & MARTIN, 2004) et à pH acide ( $\approx 3$ ), haute température (50-100 °C) et haute pression (TESTEMALE *et al.*, 2009). La vitesse de dissolution de la sidérite apparaît comme étant fonction de la température et dépendante de deux réactions,



qui est dominante à pH acide et



qui est dominante à pH neutre et basique. L'énergie d'activation obtenue par TESTEMALE *et al.* (2009) pour la réaction de dissolution de la sidérite est de  $73 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure à celle attendue pour une réaction contrôlée par des processus de diffusion. Le processus de dissolution de la sidérite, comme celui de précipitation, est donc contrôlé par une réaction de surface. POKROVSKY & SCHOTT (2002) suggèrent que la vitesse est dominée par la formation du complexe de surface pontant  $>\text{FeOH}^{2+}$  à pH neutre et par celle du complexe de surface pontant  $>\text{CO}_3\text{H}^\circ$  à pH acide.

TESTEMALE *et al.* (2009) montrent par ailleurs qu'à 100 °C, la présence de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaCl divise par trois la vitesse de dissolution de la sidérite par rapport celle observée dans l'eau pure. Une telle inhibition a déjà été observée pour d'autres carbonates (magnésite, dolomite, calcite) et est interprétée comme résultant de la compétition entre les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$  sur les sites d'adsorption des carbonates de surface (TESTEMALE *et al.*, 2009).

En conclusion, on notera que la cinétique de dissolution de la sidérite n'est pas dépendante de l'indice de saturation de la solution, contrairement à la cinétique de précipitation. Cette cinétique de dissolution reste rapide dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi il est possible d'obtenir une solution très proche de l'équilibre thermodynamique après 10 jours de réaction, le produit ionique ne variant ensuite plus de manière sensible (PTACEK, 1992 ; JENSEN *et al.*, 2002).

### 3.5. Sensibilité de la sidérite à l'oxydation

La Figure 10a présente la solubilité de la sidérite en fonction de la fugacité de l'oxygène dans le système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. On constate que la sidérite est thermodynamiquement instable en présence d'oxygène, même sous forme de traces, et s'oxyde sous forme de goethite. De ce fait, dans un certain nombre d'études portant sur la sidérite, des précautions particulières sont prises pour maintenir le système dans une atmosphère anoxique ou réductrice. Les expériences sont généralement réalisées en boîte à gants (PTACEK, 1992 ; JENSEN *et al.*, 2002 ; JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK, 2004 ; WIESLI *et al.*, 2004), une double barrière de confinement étant même parfois utilisée, par exemple par l'emploi d'un réacteur isolé placé dans la boîte à gants (WIESLI *et al.*, 2004). La Figure 10b présente la solubilité de la sidérite en fonction de la fugacité de l'hydrogène dans le système Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. La présence d'une pression partielle de H<sub>2</sub>(g), même faible, permet de stabiliser la sidérite par rapport aux (hydr)oxydes de fer(III).

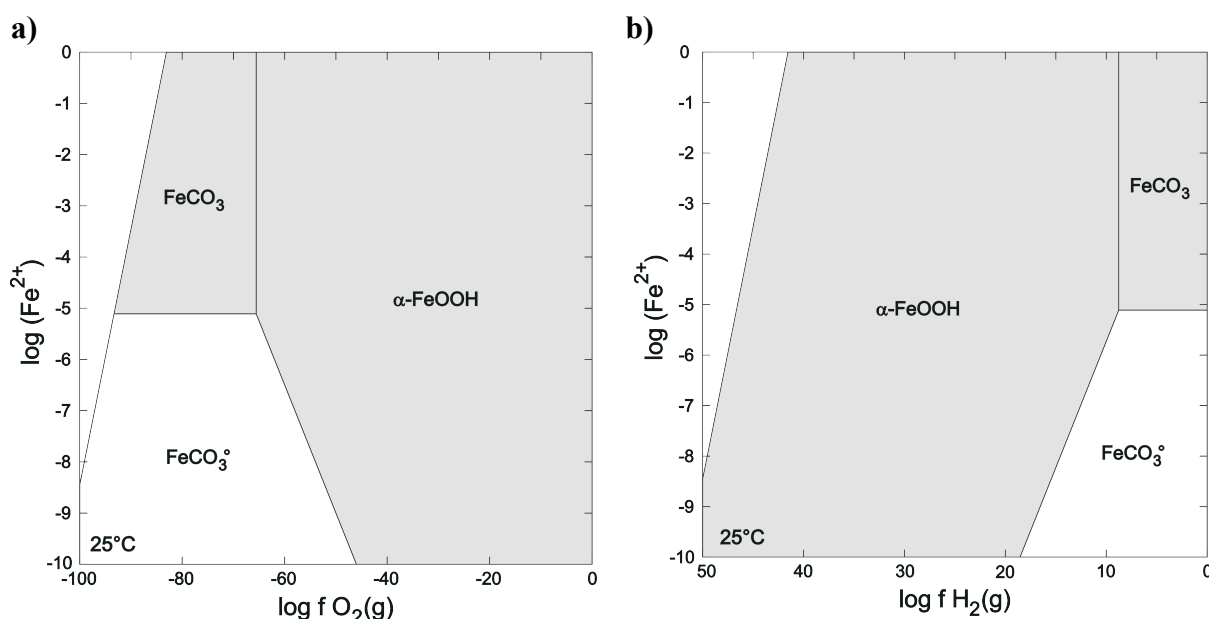


Figure 10 : Diagramme de solubilité du fer pour  $P_{\text{CO}_2} = 0,1$  bar, en fonction de a) la fugacité de l'oxygène ; b) la fugacité de l'hydrogène. Ces deux diagrammes sont limités, en haut à gauche, par la limite de stabilité de l'eau.

La formation d'une couche de produits d'oxydation lors de l'entreposage à l'air pendant de longues périodes (> 600 jours) de sidérite naturelle broyée a été mise en évidence (HUS, 1990). Le processus d'oxydation est très lent, de l'ordre de plusieurs dizaines d'années pour une fraction micrométrique de sidérite naturelle. Il s'agit d'un processus de surface, fortement dépendant de la taille des cristaux, ce qui permet d'expliquer pourquoi des échantillons de

sidérite naturelle peuvent être conservés à l'air pendant plusieurs décennies sans qu'une évolution de l'oxydation de l'échantillon soit apparente à l'œil. SCHALLER & VLISIDIS (1959) ont observé l'oxydation totale d'un échantillon naturel de sidérite 45 ans après broyage, alors même que des échantillons non broyés, conservés dans des conditions similaires n'auraient pas subi d'oxydation visible. Cette absence d'oxydation apparente pourrait résulter de la présence d'une couche passivante qui aurait été éliminée lors du broyage. SEGUIN (1966) propose qu'il s'agisse d'une couche d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) d'épaisseur nanométrique, par analogie à la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  protégeant l'aluminium métal. En accord avec cette hypothèse, HUS (1990) a mis en évidence que la couche de produits d'oxydation à la surface d'une sidérite naturelle est principalement composée d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ; cette dernière est toutefois instable à l'air à température ambiante. On notera que l'hématite est elle-même thermodynamiquement instable en présence d'eau à température ambiante et devrait se transformer en goethite selon la réaction



En pratique cependant, une barrière d'activation empêche cette réaction de se produire.

En présence d'eau, la vitesse d'oxydation de la sidérite est fortement accélérée. Ainsi, l'oxydation d'une sidérite synthétique sous forme de poudre humide est visible à l'œil nu après une période d'exposition à l'air de l'ordre de la seconde à la minute (GREENBERG *et al.*, 1992 ; WIESLI *et al.*, 2004). Cette oxydation se produit aussi de manière observable, bien que sur des durées plus longues en boîte à gants réductrice sous atmosphère de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , si les précautions d'exclusion de l'oxygène ne sont pas suffisantes (PTACEK, 1992). Pour éviter cela, PTACEK (1992) présente une série de mesures de précautions drastiques : la pression partielle d'oxygène en boîte à gants est contrôlée avant manipulation, les réactifs solides sont dégazés sous vide en boîte à gants avant préparation des solutions, toutes les solutions sont préparées avec de l'eau dégazée et font l'objet d'une purification supplémentaire avant utilisation.

La grande rapidité de cette oxydation peut être expliquée par le fait que la cinétique d'oxydation du Fe(II) en solution par l'oxygène est fortement fonction de sa spéciation (KING, 1998). Les constantes de vitesse des réactions d'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  et du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  varient ainsi de près de douze ordres de grandeur (voir Tableau 6). Le  $\text{Fe}^{2+}$  libre s'oxyde sur une période allant du jour à la semaine, mais la présence de traces de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$  suffit à réduire cette durée d'oxydation du Fe(II) total à quelques secondes. En présence de carbonate, la spéciation et donc la cinétique d'oxydation sont modifiées. Les complexes du Fe(II) et du carbonate, bien que moins réactifs que le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ , restent très réactifs par rapport au  $\text{Fe}^{2+}$  libre. KING montre ainsi qu'à pH 7,7, la vitesse d'oxydation du Fe(II) augmente de deux ordres de grandeurs quand la concentration de carbonates en solution passe de  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . La présence de carbonates en solution a donc un effet catalyseur de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III).

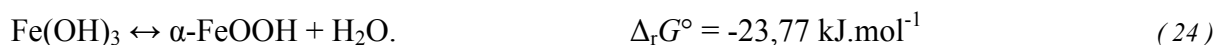
Tableau 6 : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation de quelques complexes du  $Fe^{2+}$ , en  $L.mol^{-1}.s^{-1}$ . D'après KING (1998)

Espèce	Réaction d'oxydation	Log $K^*$
$Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^-$	-4,26
$Fe(OH)^+$	$Fe(OH)^+ + O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + O_2^-$	2,62
$Fe(OH)_2^0$	$Fe(OH)_2^0 + O_2 \rightarrow Fe(OH)_2^+ + O_2^-$	7,72
$FeHCO_3^+$	$FeHCO_3^+ + O_2 \rightarrow FeHCO_3^{2+} + O_2^-$	< 1,9
$FeCO_3^0$	$FeCO_3^0 + O_2 \rightarrow FeCO_3^+ + O_2^-$	< 1,4
$Fe(CO_3)_2^{2-}$	$Fe(CO_3)_2^{2-} + O_2 \rightarrow Fe(CO_3)_2^+ + O_2^-$	5,82
$FeCO_3OH^-$	$FeCO_3OH^- + O_2 \rightarrow FeCO_3OH + O_2^-$	4,0

D'autre part, la présence d'(hydr)oxydes de fer(III) en solution catalyse l'oxydation du Fe(II) aqueux en Fe(III). SILVESTER *et al.* (2005) ont ainsi mis en évidence par spectroscopie Mössbauer que le Fe(II) aqueux adsorbé à la surface de la goethite et de la ferrihydrite est incorporé dans le solide tout en étant pratiquement totalement oxydé sous forme de Fe(III). Le mécanisme de cette oxydation n'est pas clairement établi, mais les résultats suggèrent un transfert électronique vers le substrat plutôt qu'une oxydation de la suspension. WILLIAMS & SCHERER (2004) ont par ailleurs montré que, malgré la réduction pratiquement totale du Fe(II), le solide est capable de réduire du nitrobenzène, mais cette réduction n'est observée qu'en présence de Fe(II) aqueux.

La réaction d'oxydation de la sidérite en milieu aqueux conduit, entre pH 6 et 10, à la précipitation de ferrihydrite (un oxyde de fer (III) amorphe de formule générale  $Fe(OH)_3$ ) sur les zones de défauts de la surface (*marches* cristallines) (DUCKWORTH & MARTIN, 2004). Puisqu'il s'agit des zones de haute réactivité de la surface, la présence de ce produit d'oxydation devrait donc changer sensiblement les propriétés de rétention et de réduction de la sidérite.

La ferrihydrite est métastable et se déshydrate pour former la goethite selon l'équation



On peut comparer la solubilité de la sidérite (Figure 9) avec celles de ses produits d'oxydation, la goethite (Figure 11a) ou la ferrihydrite (Figure 11b). On constate ainsi qu'à pH 7, la concentration de  $Fe^{3+}$  en équilibre avec la goethite est d'environ  $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans ces conditions, la présence de traces d'oxygène dans le système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pourrait conduire à la formation de goethite. Bien que la ferrihydrite soit plus soluble que la goethite, la concentration en fer(III) à l'équilibre avec la ferrihydrite est d'environ  $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui reste très faible.

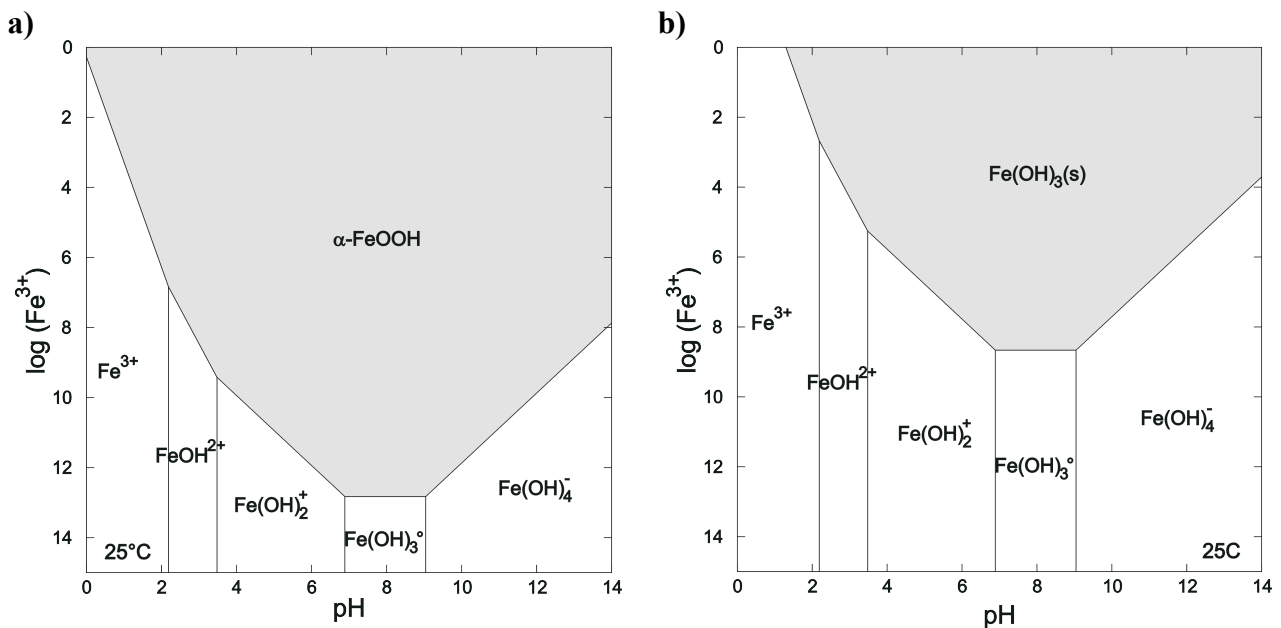


Figure 11 : Spéciation du fer en solution en fonction de l'activité du  $\text{Fe}^{3+}$ . a) solubilité de la goethite. b) solubilité de la ferrihydrite.

En conclusion, la sidérite est instable en présence d'oxygène et la présence d'eau accélère la vitesse d'oxydation. D'un point de vue thermodynamique, il n'est pas suffisant d'exclure l'oxygène du milieu : le potentiel doit être imposé, par exemple à l'aide d'une faible pression d'hydrogène.

La présence d'une couche passivante d'hématite à la surface d'échantillons de sidérite naturelle peut expliquer leur apparente stabilité. Il n'est cependant pas envisageable d'étudier la rétention sur ces surfaces, car la surface exposée à la solution n'est pas celle de la sidérite. Pour étudier ces propriétés de surface, il est donc nécessaire d'utiliser des cristaux synthétiques, c'est pourquoi nous allons maintenant nous intéresser aux différentes méthodes de synthèse de la sidérite.

### 3.6. Synthèse de la sidérite

De nombreuses méthodes de synthèses de carbonate de fer ont été décrites dans la littérature. On peut les regrouper dans quatre catégories générales : les synthèses en solution aqueuse en conditions standards de température et de pression (p. ex., WIESLI *et al.*, 2004), les synthèses en conditions hydrothermales (p. ex., WERSIN *et al.*, 1989), les synthèses électrochimiques (p. ex., PEULON *et al.*, 2004) et les synthèses biochimiques (p. ex., ZHANG *et al.*, 2001). Les cristaux obtenus sont de taille microscopique et diffèrent en termes de pureté, de structure et d'état d'oxydation de la surface, de cristallinité, de granulométrie et de morphologie. Les méthodes biochimiques, bien que très intéressantes pour comprendre le métabolisme d'organismes vivants, conduisent cependant à la formation de sidérite dans une matrice biochimique complexe incompatible avec notre étude de rétention. Ces méthodes ne seront donc pas présentées ici.

### 3.6.1. Synthèses électrochimiques

PEULON *et al.* (2004) ont développé une méthode de synthèse de sidérite par électrodéposition sur surface d'or suite à une modification du pH local. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide (de 30 min à 2 h pour une synthèse) et de permettre l'obtention de sidérite microdivisée (particules de 200 nm) et de distribution de taille homogène à des températures proches de l'ambiante (25 à 70 °C). L'imposition d'un potentiel électrochimique très faible à la surface de l'électrode sur laquelle a lieu la synthèse permet de limiter les mesures de confinement anoxique nécessaires à la réussite de la synthèse. En effet, aucun produit d'oxydation n'a été détecté en utilisant simplement des solutions dégazées (ITHURBIDE *et al.*, 2009). Enfin, la synthèse est effectuée sur un support solide, que l'on peut transporter aisément. Aucune manipulation de l'échantillon n'est nécessaire pour la réalisation d'analyses de surface (p. ex. XPS, FTIR). La présence du support solide complique en revanche l'utilisation de techniques comme la spectroscopie d'absorption des rayons X sur poudre hydratée. Enfin, en raison de la quantité relativement faible de solide formé, il est délicat de déterminer des quantités d'espèce chimique retenues en surface, et par conséquent les rapports de distribution pour l'adsorption d'espèces chimiques en solution.

### 3.6.2. Synthèses en conditions hydrothermales

Les synthèses dites hydrothermales sont réalisées en autoclave, en solution aqueuse à haute température et/ou haute pression de CO<sub>2</sub>(g). Comme le montre le Tableau 7, les conditions de synthèse (nature des solutions initiales, température, pression, durées réactionnelles) varient beaucoup d'une étude à l'autre.

La température a une forte influence sur la cristallinité et la composition du produit formé. A 100 °C, la sidérite synthétisée est obtenue sous forme d'agglomérats mal cristallisés de taille micrométrique (CAROTHERS *et al.*, 1988) comme c'est le cas lors de synthèses à température ambiante. Lorsque la température est plus élevée (entre 150 et 200 °C), la sidérite obtenue est de manière générale mieux cristallisée, mais les morphologies de cristallites obtenues dépendent fortement des conditions expérimentales : agglomérats microcristallins (PTACEK, 1992) ou cristaux rhomboédriques bien formés de 10 µm (CAROTHERS *et al.*, 1988) à 100 µm (PTACEK, 1992) de côté. Au-delà de 300 °C, de la magnétite est systématiquement associée à la sidérite synthétisée (CAROTHERS *et al.*, 1988).

Tableau 7 : Quelques exemples de méthodes de synthèse hydrothermales extraites de la littérature.  
D'après PTACEK (1992).

Réactifs	T (°C)	Pression	t (jours)	Source
FeSeO <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	100	400 psi	« several »	a
FeSeO <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	200	500 bar	3	b
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	350-400	2.10 <sup>4</sup> -3.10 <sup>4</sup> psi	1	c
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	350-380	2 kbars	0,25 - 18	d
FeCl <sub>2</sub> + NaHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	33-197	100 - 500 bar	5 - 6	g
FeSeO <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	100	300 psi	1	f
FeCO <sub>3</sub> (s) + HCl	160-170	100 – 125 bar	7	h
FeCl <sub>2</sub> + SrCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	180-190	200 bar	> 30	h
FeCl <sub>2</sub> + HCl + urée + CO <sub>2</sub>	145-155	400 bar	7	h

<sup>a</sup> SMITH (1918) ; <sup>b</sup> SHARP (1960) ; <sup>c</sup> ROSENBERG (1963) ; <sup>d</sup> FRENCH (1971) ; <sup>f</sup> CAROTHERS *et al.* (1988) ; <sup>g</sup> WERSIN (1990) ; <sup>h</sup> PTACEK (1992).

Toutes ces méthodes semblent poser un problème de contrôle de l'état d'oxydation de la surface du produit synthétisé, sans qu'une explication n'ait été apportée (PTACEK, 1992). Dans la majorité des cas, la formation conjointe de sidérite et d'oxydes de fer (p. ex. magnétite) est observée.

### 3.6.3. Synthèse en conditions standards de température et de pression

Toutes les synthèses en conditions standard de température et de pression relevées dans la littérature ont été effectuées en solution aqueuse. A l'exception de l'étude réalisée par WAJON *et al.* (1985), ces méthodes reposent sur le mélange de deux solutions, une de fer (II), l'autre de carbonate, de manière à obtenir une solution unique sursaturée vis-à-vis de la sidérite. Il se forme alors rapidement un précipité de particules de sidérite. La précipitation est effectuée le plus souvent en solution homogène (SINGER & STUMM, 1970 ; PTACEK, 1992 ; GREENBERG & THOMSON, 1992 ; JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK, 2004 ; WIESLI *et al.*, 2004), mais quelque auteurs introduisent des germes solides, par exemple de la bentonite (JENSEN *et al.*, 2002) ou de la sidérite (JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK, 2004). Le solide formé est pur, mais il est très sensible à l'oxydation du fait de la petite taille des cristallites formés (PTACEK, 1992). On notera que l'absence d'autres phases solides que la sidérite est généralement garantie par diffraction des rayons X, qui est une technique peu sensible à l'état de surface des solides et ne permet pas de garantir l'absence de couches d'oxydation superficielles. A température ambiante, de très longues durées d'équilibrage sont nécessaires pour obtenir des cristaux bien formés (JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK, 2004). Cependant, GREENBERG & TOMSON (1992) relèvent que, même après une phase de mûrissement d'Oswald des cristaux à 80 °C durant plusieurs jours, la sidérite formée est trop sensible à l'oxygène de l'air pour que l'on puisse mesurer sa surface spécifique par méthode BET (ces auteurs estiment donc la surface spécifique du solide par méthode géométrique). Enfin, la présence de traces d'oxygène lors de tentatives de synthèses de sidérite par précipitation conduit souvent à la formation de fougérite (un hydroxyde mixte fer(II)/fer(III), ou rouille verte), au lieu de la sidérite, du fait de l'oxydation partielle du Fe(II) en solution (PTACEK, 1992 ; WIESLI *et al.*, 2004). Par exemple, WAJON *et al.* (1985) étudient la précipitation de la sidérite par bullage de CO<sub>2</sub>(g) dans une solution contenant des copeaux de



fer métallique. Le solide obtenu est de couleur verte alors que la sidérite est typiquement de couleur beige clair.

En conclusion, un excellent contrôle des conditions réductrices est nécessaire pour pouvoir obtenir des surfaces de sidérite précipitée dont on pourra étudier la réactivité. Ce contrôle ne peut être garanti que pour des synthèses à température ambiante, c'est pourquoi nous n'effectuerons pas de synthèse hydrothermale. Par ailleurs, il est impératif de limiter au maximum la quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel. De ce fait, nous avons choisi de travailler en boîte à gants réductrice, avec une pression partielle d'hydrogène.

#### 4. Structure et réactivité de la surface de sidérite

Comme toute surface minérale, celle des carbonates est susceptible d'interagir avec les espèces dissoutes en solution. Les solutés sont immobilisés selon un certain nombre de mécanismes de rétention, qui dépendent essentiellement des conditions physico-chimiques en solution mais aussi des la nature de ces solutés ainsi que des propriétés structurales de l'interface minérale-solution. Or, à notre connaissance, seul DUCKWORTH & MARTIN (2004) ont étudié expérimentalement la surface (10-14) de la sidérite. A contrario, la surface de la calcite a été décrite en détail dans de nombreuses études chimiques, micrométriques (microscopie à force atomique et réflectivité des rayons X), ou de modélisation (dynamique moléculaire et DFT) (FENTER & STURCHIO, 2004 et références incluses). La calcite étant un isomorphe de la sidérite, on peut s'attendre à ce que les propriétés structurales de surfaces de ces deux minéraux soient très proches. Nous allons donc tout d'abord décrire les propriétés de surfaces de la calcite, qui nous permettront d'éclaircir celles de la sidérite.

##### 4.1. Structure et spéciation de l'interface calcite-eau

La calcite présente une surface prédominante correspondant au plan d'indice de Bravais-Miller (10-14), qui correspond également à un plan de clivage parfait, c'est-à-dire d'énergie minimale. Les Figure 12a et Figure 12b présentent la structure atomique de cette surface, obtenue à partir de la structure cristalline du solide et en absence de relaxation. Les atomes de calcium et de carbone sont dans le même plan et forment des couches successives parallèles à la surface de paramètres de maille unitaire de surface rectangulaire ( $a = 4,991 \text{ \AA}$  et  $b = 8,097 \text{ \AA}$ ) avec un espacement de  $3,035 \text{ \AA}$  entre deux couches successives. Le plan des groupes carbonate est incliné de  $\approx 45^\circ$  par rapport au plan de la surface. Les trois atomes oxygènes appartenant à chaque carbonate sont respectivement situés en dessous, dans, et au dessus du plan formé par les atomes de fer et de carbone.

La structure de la surface (10-14) de la calcite hydratée a été étudiée par FENTER *et al.* (2000) par réflectivité des rayons X à haute résolution. La Figure 12c présente une proposition de structure, obtenue par modélisation des données de réflectivité à  $\text{pH} = 8,3$ . Les données de réflectivité indiquent que la surface est relaxée, qui se traduit par une rotation superficielle des groupes carbonate autour d'axes tangents à cette surface. De plus, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la surface se déplacent au dessus du plan des carbonates vers la solution. Des mesures de réflectivité spéculaire et non spéculaire (GEISSBÜHLER *et al.*, 2004) ont montré que chaque atome de calcium de la surface est lié à une molécule d'eau, ces molécules formant une couche située à  $h = 2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$  au dessus de la surface. Les liaisons entre les atomes de calcium et les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau sont inclinées par rapport à la surface et ont une longueur  $d_{\text{Ca-O}} = 2,96 \pm 0,12 \text{ \AA}$ . Une deuxième couche d'eau, située à  $3,45 \pm 0,2 \text{ \AA}$  au dessus du plan des ions  $\text{Ca}^{2+}$  comble les vides laissés entre les molécules d'eau liées à la surface. On constate donc que les résultats de réflectivité de rayons X révèlent une relaxation modérée de la surface, mais pas de reconstruction étendue avec déplacement des atomes pour former des supermailles de surface.

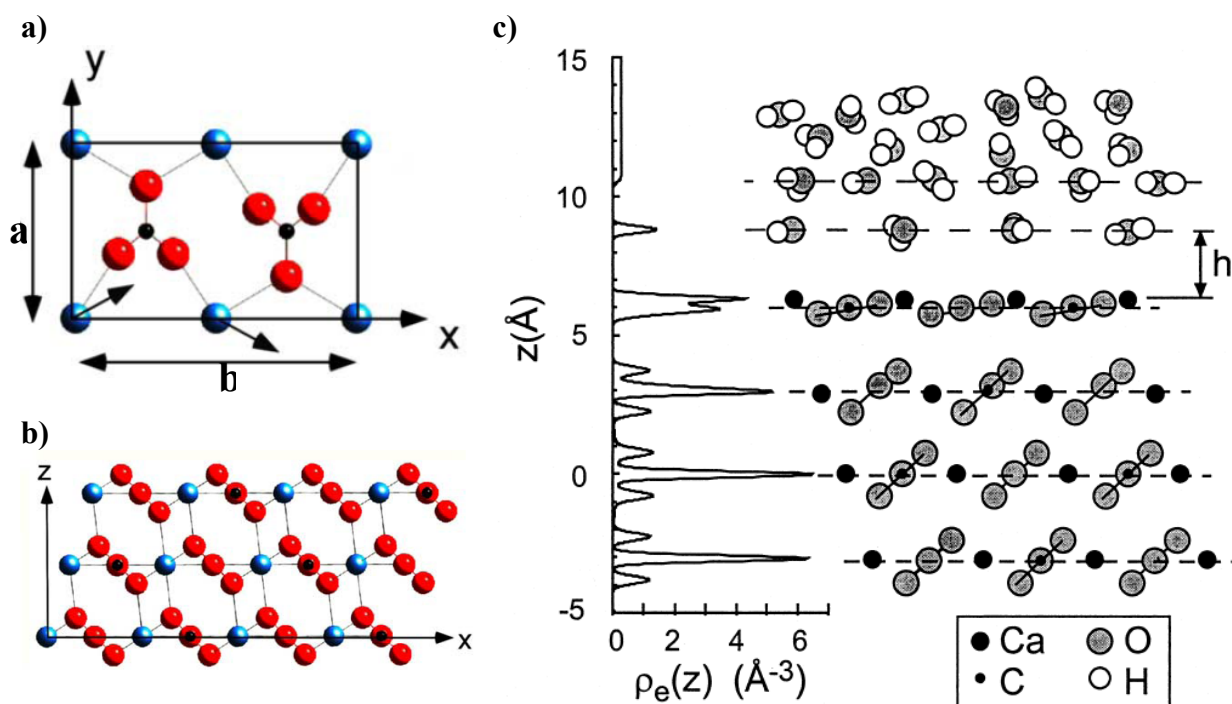


Figure 12 : Structure de la surface (10-14) de la calcite. a) Vue perpendiculaire au plan de surface théorique et b) vue en coupe de la surface théorique, d'après GEISSBÜHLER et al. (2004). Les atomes de calcium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en noir. c) Vue en coupe de la surface hydratée à pH 8,3 d'après FENTER et al. (2000).

Ces résultats expérimentaux ont pu être confrontés à des modélisations par mécanique moléculaire statique à potentiels paramétrisés (DE LEEUW & PARKER, 1997). Ces modélisations confirment que la surface (10-14) est la plus stable, qu'elle soit hydratée ou non. L'hydratation a par ailleurs pour effet de stabiliser les surfaces calculées. Les résultats obtenus par DE LEEUW & PARKER (1997) peuvent être comparés à ceux de WRIGHT *et al.* (2001) et de DUCKWORTH *et al.* (2004), obtenus en mécanique moléculaire statique, ainsi que ceux de KERISIT *et al.* (2003), obtenus en dynamique moléculaire et modélisation *ab initio* DFT (Tableau 8). La comparaison de ces études révèle une variation notable des énergies de surfaces nues ou hydratées ainsi que des énergies d'hydratation. Cela pourrait notamment être dû au fait que les potentiels utilisés sont différents d'un cas à l'autre. De plus, WRIGHT *et al.* (2001) présentent des résultats dans lesquels la relaxation de la surface s'effectue par modification de l'angle dièdre des carbonates de surface, mécanisme en contradiction avec ce qui a été mis en évidence par l'expérience.

Tableau 8 : Quelques valeurs énergétiques caractéristiques de la surface (10-14) de la calcite, telles qu'obtenues par divers auteurs par modélisation moléculaire classique en potentiels paramétrisés.

$E_{\text{surface}} \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	$E_{\text{hydratation}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{surface hydratée}} \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$	Auteurs
0,60	- 79,1	0,30	DE LEEUW & PARKER (1997)
0,32	- 53,9	0,23	WRIGHT <i>et al.</i> (2001)
0,59 (0,43 <sup>a</sup> )	- 88,0	0,21	KERISIT <i>et al.</i> (2003)
0,40	-	-	DUCKWORTH <i>et al.</i> (2004)

<sup>a</sup> Résultat obtenu par modélisation *ab initio* DFT statique

## 4.2. Propriétés acido-basiques de l'interface calcite-solution

Diverses expériences ont montré que la charge de surface à l'interface solide-solution de la calcite est fonction du pH et de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  (STUMM & MORGAN, 1996). Il a été postulé que, lorsque l'équilibre de solubilité de la calcite est atteint à  $P_{\text{CO}_2}$  donnée, le pH de la suspension est imposé par l'équilibre de solubilité de la calcite et sa charge de surface doit être nulle, les espèces de surfaces ne contribuant pas à l'équilibre d'électroneutralité. Un tel équilibre est appelé point de charge nulle (PCN). Le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  est obtenu, en première approximation, lorsque

$$2 [\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{HCO}_3^-]. \quad (25)$$

Le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  de la calcite (et, par extension, de la sidérite) est donc fonction de  $P_{\text{CO}_2}$ . L'addition d'acide (ou de base) dans une suspension initialement à  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  crée une charge de surface nette. On peut modéliser cette charge comme une protonation ou déprotonation d'espèces appartenant à la surface. Des preuves expérimentales directes de la formation d'espèces  $\equiv\text{CaOH}^0$  et  $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$  à la surface de la calcite ont été obtenues par XPS (STIPP & HOCELLA, 1991). Ces résultats ont permis de proposer un modèle de complexation de surface des carbonate (VAN CAPPELLEN *et al.*, 1993), modèle dérivé de ceux développés pour les surfaces de minéraux hydroxylés. L'idée centrale de ce modèle est que les molécules d'eau et les espèces en solution font des liaisons chimiques avec les ions calcium et carbonates appartenant à la surface du minéral et forment ainsi des espèces moléculaires de surface sur des sites spécifiques, qui sont susceptibles de se protoner ou de se déprotoner. VAN CAPPELLEN *et al.* (1993) proposent des constantes de réaction acido-basique de surface pour les carbonates de calcium, de magnésium et de fer (Tableau 9).

L'état électrique d'une surface dépend de la distribution spatiale des charges libres (ioniques ou électroniques) dans son voisinage. Cette distribution est idéalisée sous la forme d'une double couche électrique. La première couche correspond à la charge de surface, directement attribuée à la formation d'espèces de surfaces chargées. Cette charge est à l'origine d'un potentiel de surface, qui est compensé par une seconde couche constituée d'ions distribués dans le liquide proche de la surface ainsi que par une distribution asymétriques d'anions et de cations dans la couche diffuse à proximité de la surface. Cette double couche préserve l'équilibre des charges. Or, les constantes d'équilibres de formations des espèces chargées

sont affectées par le potentiel électrique de la surface, qu'il est donc nécessaire de calculer. Dans le modèle de VAN CAPPELLEN *et al.* (1993), le potentiel électrique de la surface est calculé en assimilant la double couche à un condensateur de capacitance constante (STUMM & MORGAN, 1996) fonction de la force ionique du milieu, ce qui revient à considérer la couche diffuse comme étant "écrasée" sur la surface.

Surface reaction and solution analog	log K (25°C, 1atm, I = 0)		
	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
$>\text{CO}_3\text{H}^\circ \rightleftharpoons >\text{CO}_3^- + \text{H}^+$ (1)	-5.0	-4.4	-4.9
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-4.1	-4.1	-4.1
$>\text{CO}_3\text{H}^\circ + \text{Me}^{2+} \rightleftharpoons >\text{CO}_3\text{Me}^+ + \text{H}^+$ (2)	-2.6	-1.6	-2.8
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{MeHCO}_3^+ + \text{H}^+$	-2.6	-1.6	-2.8
$>\text{MeOH}_2^+ \rightleftharpoons >\text{MeOH}^\circ + \text{H}^+$ (3)	-9.9	-10.2	-12.2
$\text{MeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_2^\circ + \text{H}^+$	-9.5	-11.1	(-11)
$>\text{MeOH}^\circ \rightleftharpoons >\text{MeO}^- + \text{H}^+$ (4)	-14	-10.0	-17
$\text{Me}(\text{OH})_2^\circ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	(-14)	-10.4	(-17)
$>\text{MeOH}^\circ + \text{CO}_2 \rightleftharpoons >\text{MeHCO}_3^\circ$ (5)	4.5	4.6	6.0
$\text{MeOH}^+ + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MeHCO}_3^+$	4.0	3.9	5.8
$>\text{MeOH}^\circ + \text{CO}_2 \rightleftharpoons >\text{MeCO}_3^- + \text{H}^+$ (6)	-4.0	-3.5	-2.6
$\text{MeOH}^+ + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MeCO}_3^\circ + \text{H}^+$	-3.5	-3.9	-2.4

Tableau 9 : Constantes d'équilibres des réactions de surface utilisées dans le modèle de complexation de surface développé par VAN CAPPELLEN *et al.* (1993).

Il est à noter que ces modèles prédisent que le complexe  $\equiv\text{CaOH}_2^+$  domine à la surface, avec une très faible variation de la spéciation de surface entre pH 6 et 12 (VAN CAPPELLEN *et al.* 1993). Il n'y aurait donc pas de modification notable de l'interface minéral-solution en termes d'espèces pouvant être détectées par réflectivité des rayons X. Ceci est en accord avec les mesures réalisées par FENTER *et al.* (2000) à pH 6,8 (< pH<sub>PCN</sub>) et pH 12,1 (> pH<sub>PCN</sub>), qui ne mettent pas en évidence de changement de structure de la couche d'hydratation à ces pH.

### 4.3. Propriétés de surface de la sidérite

La structure de la sidérite est très proche de celle de la calcite et le plan (10-14) est le plan de clivage parfait de la sidérite, comme dans la calcite (DUCKWORTH & MARTIN, 2004). Par analogie, on peut donc prédire qu'il devrait s'agir aussi de la surface la plus stable, qui devrait être majoritaire dans les cristaux de sidérite. En suspension, cette surface devrait être recouverte d'une couche de molécules d'eau liées aux atomes de fer insaturés de la surface. Les paramètres de maille de la sidérite étant légèrement plus faibles que ceux de la calcite, il est probable que les molécules d'eau de la première couche seront plus rapprochées les unes des autres, ce qui devrait éloigner la deuxième couche de la surface. De plus, la différence d'énergie d'hydratation entre Fe<sup>2+</sup> (1883 kJ.mol<sup>-1</sup>) et Ca<sup>2+</sup> (1582 kJ.mol<sup>-1</sup>) (FRESE, 1989) devrait se répercuter sur la différence d'énergie d'hydratation entre calcite et sidérite ; la surface de la sidérite devrait donc être d'autant plus stabilisée par hydratation.

CHARLET *et al.* (1990) ont déterminé l'évolution de la charge de surface de la sidérite en fonction du pH par titrage d'une suspension. La Figure 13 présente l'évolution de cette charge de surface en fonction du pH. On peut identifier trois régions : à bas pH a charge de

surface est positive et décroît rapidement avec l'augmentation du pH ; à  $\text{pH} \approx 5$ , la charge de surface est légèrement positive, mais varie peu sur un domaine de pH étendu. Enfin, à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ , la charge de surface est négative et sa valeur absolue croît avec le pH. La largeur de la zone dans laquelle la charge de surface varie peu décroît avec l'augmentation de la  $P_{\text{CO}_2}$ . Le modèle de spéciation de surface des carbonates solides développés par VAN CAPPELLEN *et al.* (1993) et présenté précédemment a été utilisé pour modéliser l'évolution de la charge de surface en fonction du pH. Les espèces de surface porteuses de charge majoritaires entre pH 4 et 8 seraient donc  $\equiv\text{FeOH}_2^+$  et  $\equiv\text{CO}_3^-$ . La dépendance de la charge de surface avec la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  est négligeable en dessous de  $10^{-4}$  M, proche de la limite de solubilité de la sidérite (au dessus de cette concentration, la précipitation de sidérite a de forte chance de modifier les propriétés du système). Dans ces conditions,  $\text{Fe}^{2+}$  n'est pas une espèce déterminante de la charge de surface de la sidérite. L'effet de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  sur la charge de surface est expliqué par l'augmentation en proportion de l'espèce  $\equiv\text{FeHCO}_3^0$  par rapport à l'espèce  $\equiv\text{FeOH}_2^+$ .

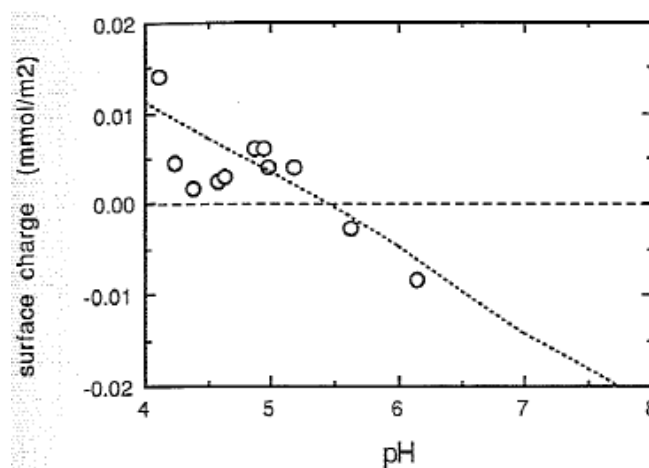


Figure 13 : Charge de surface de la sidérite en fonction du pH pour  $P_{\text{CO}_2} = 0,5$  bar et  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl, d'après VAN CAPPELLEN *et al.* (1993). Les points correspondent aux données expérimentales de CHARLET *et al.* (1990) et la courbe à la modélisation effectuée par VAN CAPPELLEN *et al.*

Ce modèle reproduit globalement bien les données de charge de surface de la sidérite entre pH 5 et 6, autrement dit des valeurs de pH proches du  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  (Figure 13). Ceci suggère que les réactions de protonation/déprotonation à la surface de la sidérite dominent les réactions acido-basiques, ce dont le modèle rend compte correctement. Par contre, ce modèle ne rend pas compte de la faible variation de charge de surface qui est observée autour de pH 5. Il faut cependant noter que la solubilité de la sidérite y devient importante. Les espèces libérées en solution par la dissolution de la sidérite pourraient perturber les équilibres acido-basiques malgré les nombreuses précautions expérimentales prises par CHARLET *et al.* (1990). Une explication alternative serait la présence d'une espèce de surface non prise en compte jusqu'à présent.

Les auteurs notent que le modèle en double couche électrique n'est pas forcément à même de décrire correctement les propriétés des carbonates. En effet, il a été nécessaire d'utiliser une capacitance très élevée (100 fois plus forte qu'avec des (hydr)oxydes de fer (III)) pour reproduire la faible dépendance de la charge de surface à la force ionique et la forte

augmentation de charge lorsque le pH s'éloigne du  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ . Or, dans le modèle en double couche électrique, une capacitance élevée implique, d'une part, la présence d'une double couche fine et très structurée capable d'accommoder de fortes densités de charge et, d'autre part, des constantes apparentes de stabilité des surfaces dépendant peu de la charge de surface. Cette deuxième hypothèse est cependant en désaccord avec l'expérience, en ce qui concerne les carbonates.

## 5. Propriétés de rétention de la sidérite.

### 5.1. Mécanismes de rétention des ions par les surfaces minérales

Dans ce travail, nous avons choisi de décrire les interfaces solide-solution avec le modèle de complexation de surface, qui propose une approche à l'échelle moléculaire des interactions solide-solution et décrit de manière précise la répartition des ions à l'interface. Dans cette approche, la surface de la phase solide est composée d'un nombre fini de groupements réactifs de surface. Ces groupements de surface se comportent comme des acides et/ou des bases faibles, induisant une charge de surface par protonation/déprotonation. Ces groupements se comportent également comme des ligands vis-à-vis des ions présents en solution.

Les ions en solution sont susceptibles d'interagir avec la surface de la sidérite selon un ensemble de mécanismes de rétention illustrés dans la Figure 14. L'ion, initialement hydraté en solution peut venir former un complexe de sphère externe (CSE) par physisorption (a). L'ion conserve sa sphère d'hydratation et est immobilisé dans la couche diffuse de la surface par interactions électrostatiques. La force de cette liaison est dépendante de la charge de surface et donc de la force ionique. Si la nature de l'ion et des groupements de surface le permettent, une liaison directe peut se former entre l'ion et la surface par chimisorption (b). L'ion perd alors une partie de sa première sphère d'hydratation et forme un complexe de sphère interne (CSI). Par exemple, dans le cas de cations métalliques liés sur les surfaces d'hydroxydes, la formation d'un CSI se fait par création d'une liaison chimique entre le cation métallique et les ions oxydes de la surface, qui jouent le rôle de ligands  $\sigma$ -donneurs. Les anions, quand à eux, sont majoritairement adsorbés par échange de ligands, en remplaçant les groupements hydroxyles ou même des oxyanions (par exemple, des groupes carbonate) de la surface. Il est possible qu'à l'issue d'une réaction chimique avec la surface, l'ion puisse ensuite s'en détacher (c). Cependant, si sa charge et sa taille sont similaires à celle d'un des ions constitutifs du minéral, il peut aussi y avoir inclusion (d) par diffusion dans le réseau et formation d'une solution solide. Si celle-ci n'est pas complète, on peut avoir formation de zones enrichie en cet ion (e), susceptibles de boucher les pores du minéral et de modifier la réactivité de la surface. L'ion complexé sous forme de CSI peut aussi migrer sur la surface pour venir se lier dans une zone de défaut de celle-ci (f) ou bien, en réagissant avec des éléments contenus en solution, un nouveau solide peut croître sur la surface du minéral par croissance épitaxiale (g). Enfin, l'ion peut être complexé par des molécules organiques (h) voire directement par des bactéries (i) mais ces deux derniers processus ne seront pas envisagés dans le cadre de ce travail, qui est strictement inorganique.



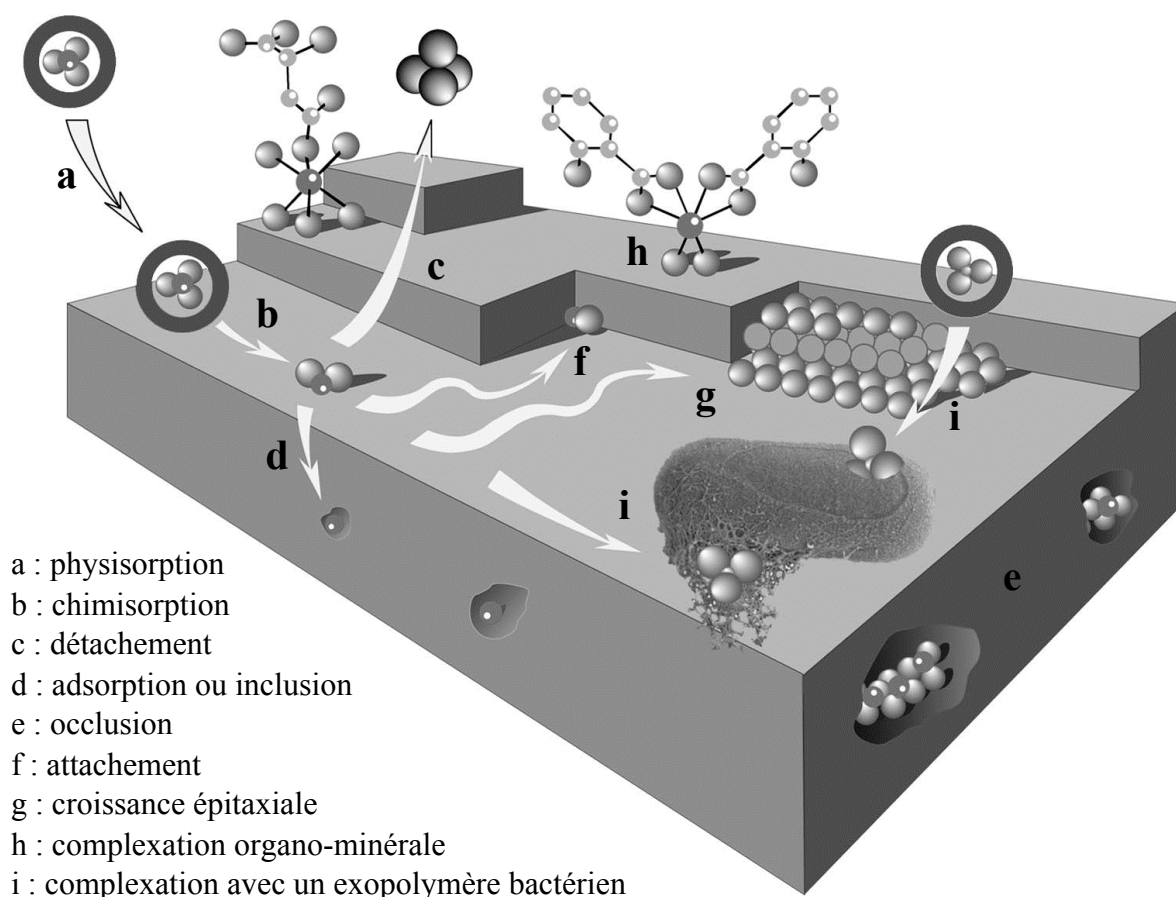


Figure 14 : Schéma récapitulatif des principaux mécanismes de rétention des ions aux interfaces minérales-solution. D'après CHARLET & MANCEAU (1993) et MANCEAU et al. (2002)

Durant ces différentes étapes d'interaction, des électrons peuvent être échangés entre l'ion et le substrat, donnant lieu à des réactions d'oxydoréduction. Si la forme réduite de l'ion est moins soluble que sa forme oxydée, on observera alors une immobilisation accrue de l'ion. Dans le cas contraire, une remobilisation de l'ion sera observée.

## 5.2. Propriétés de rétention des anions et cations par la sidérite

Ces vingt dernières années, de nombreuses études ont porté sur les propriétés de rétention des ions par la sidérite (Tableau 10). Cependant, certaines de ces études ont été réalisées dans des conditions expérimentales dans lesquelles la sidérite est instable : pH fortement acide (ERDEM *et al.*, 2004 ; ERDEM & ÖZVERDI, 2005) ou précaution insuffisantes vis-à-vis de l'oxygène de l'air (ERDEM *et al.*, 2004 ; ERDEM & ÖZVERDI, 2005 ; PHILIPPINI *et al.*, 2006, GUO *et al.*, 2007). Dans ces conditions, il n'est pas possible de garantir que la rétention observée est bien provoquée par la surface de la sidérite. Ces travaux ne seront pas décrits ici.

Tableau 10 : Quelques exemples d'études de rétention d'ions par la sidérite.

Type de sidérite	Type d'expérience	C <sub>suspension</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	Type et concentration de l'ion (mol.L <sup>-1</sup> )	pH	Auteurs
Synthétique	Suspension	10	Mn <sup>2+</sup> , 4,2.10 <sup>-3</sup> - 2.5.10 <sup>-5</sup>	7	WERSIN <i>et al.</i> , 1989
Synthétique <sup>a</sup>	Réaction avec le Fe(II)	-	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , 3.10 <sup>-7</sup> - 5.10 <sup>-7</sup>	5 - 9	CUI & ERIKSEN, 1996
Naturelle	Colonne (+ calcite)	-	Mélange Complexe	5,2	WANG & REARDON, 2001
Naturelle & Synthétique	Suspension	1	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , 1,5.10 <sup>-3</sup> - 1,0.10 <sup>-5</sup>	4 - 9	BARBER, 2002
Naturelle	Suspension	5 - 30	Cr(VI), 2.10 <sup>-4</sup>	1,5 - 4,5	ERDEM <i>et al.</i> , 2004
Naturelle	Suspension	5 - 30	Pb <sup>2+</sup> , 1.10 <sup>-4</sup> - 1.10 <sup>-3</sup>	1,5 - 4,5	ERDEM & ÖZVERDI, 2005
Synthétique	Suspension	2	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , 5,0.10 <sup>-5</sup>	5,5 - 10,5	PHILIPPINI <i>et al.</i> , 2006
Naturelle	Suspension & colonne	2	As(III) et (V), 250 et 2000 µg.L <sup>-1</sup>	« neutre »	GUO <i>et al.</i> , 2007
Synthétique	Suspension	-	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 1,0.10 <sup>-3</sup>	8	SCHEINOST & CHARLET, 2008 ; SCHEINOST <i>et al.</i> , 2008
Synthétique	Electrochimie	-	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , 2,5.10 <sup>-5</sup>	7 - 9	ITHURBIDE <i>et al.</i> , 2009

<sup>a</sup> précipite durant l'expérience

Seule l'étude de WERSIN *et al.* (1989) se penche sur le mécanisme de la rétention des ions par la sidérite. Ces auteurs mettent en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) que l'immobilisation du Mn<sup>2+</sup> suit un mécanisme en trois étapes. Initialement, l'ion Mn<sup>2+</sup> est hydraté et présent dans la double couche électrique. Il vient ensuite s'adsorber en substitution sur les sites de Fe<sup>2+</sup> de surface. Enfin, après une semaine de réaction, il est incorporé au cristal sous forme d'une solution solide Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>, où x dépend de la concentration initiale de Mn<sup>2+</sup> en solution. Les auteurs observent une dépendance de la cinétique de rétention à la concentration totale de Mn introduite (Figure 15). La cinétique de rétention initiale est rapide et correspond à la formation de complexes de surface tant que la concentration initiale de Mn<sup>2+</sup> est inférieure aux nombres de sites de surfaces disponibles. Au-delà, la vitesse de sorption est plus lente et correspond à la coprécipitation de MnCO<sub>3</sub> et FeCO<sub>3</sub>, mécanisme beaucoup plus lent. L'existence de deux régimes de rétention du Mn<sup>2+</sup> par la sidérite en fonction de la concentration de celui-ci permet d'expliquer l'aspect de l'isotherme d'adsorption (Figure 16).

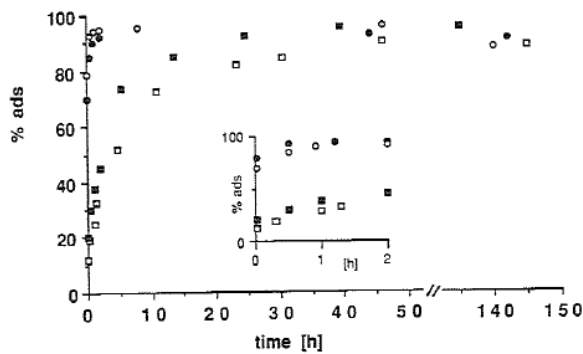


Figure 15 : Cinétique de rétention du  $Mn^{2+}$  par la sidérite pour  $Mn_i = 4,2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\square$ ) ;  $2,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ) ;  $4,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\bullet$ ) ;  $2,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\circ$ ). D'après WERSIN et al. (1989)

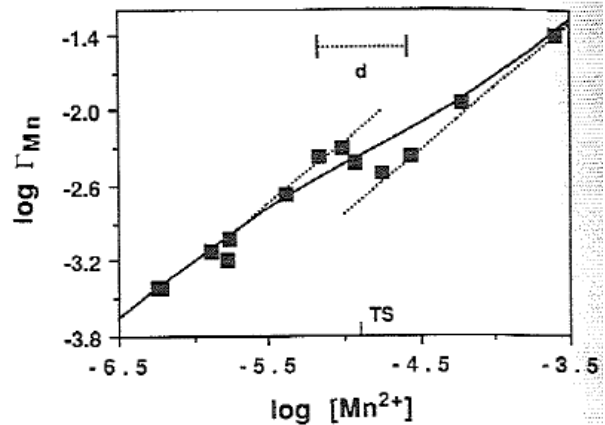


Figure 16 : Isotherme d'adsorption du  $Mn^{2+}$  sur la sidérite.  $\Gamma_{Mn}$  est le rapport entre  $Mn_i$  et  $[Mn^{2+}]$  après une semaine de réaction et est sans dimension.  $[Mn^{2+}]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ . Ligne continue : modèle d'adsorption/précipitation. Lignes pointillées : à gauche, modèle d'adsorption uniquement ; à droite, modèle de précipitation uniquement. D'après WERSIN et al. (1989)

BARBER (2002) s'est intéressé à la rétention du phosphate par la sidérite. Il observe d'importantes différences de comportement d'adsorption entre les échantillons de sidérite naturelle (Figure 17) et synthétique (Figure 18) : ils ne suivent pas les mêmes lois d'adsorption et la capacité maximale d'immobilisation de ces ions est différente. De plus, la capacité d'immobilisation de la sidérite naturelle décroît fortement à  $\text{pH} > 7$ , contrairement à celle de la sidérite synthétique (Figure 19).

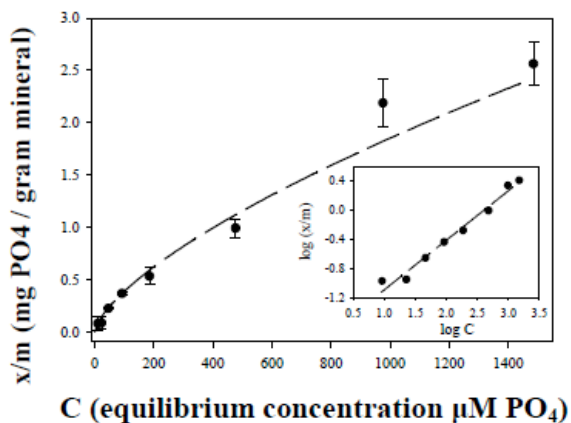


Figure 17 : Isotherme d'adsorption du phosphate sur la sidérite naturelle. En pointillés : modèle de Freundlich. D'après BARBER (2002).

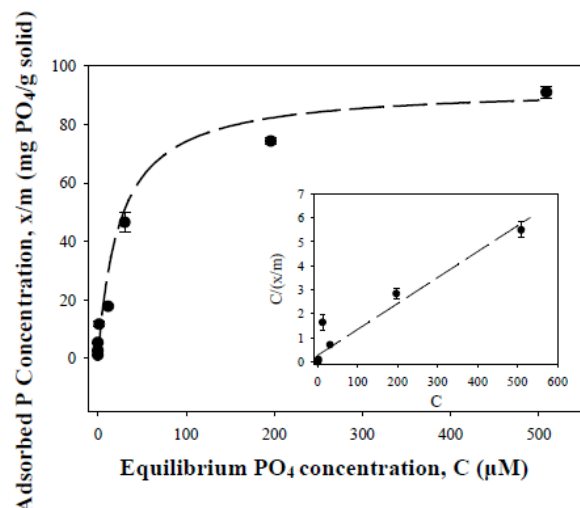


Figure 18 : Isotherme d'adsorption du phosphate sur la sidérite synthétique. En pointillés : modèle de Langmuir. D'après BARBER (2002).

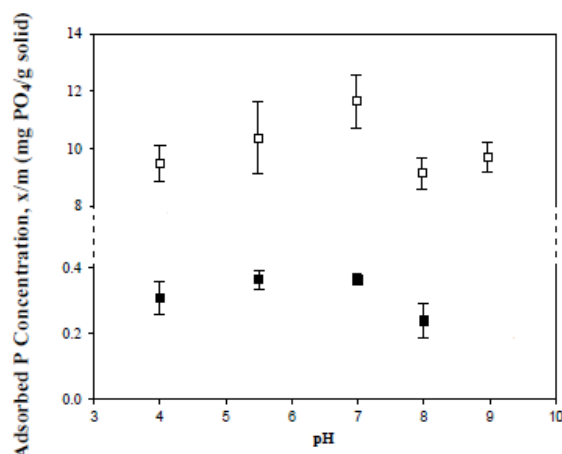


Figure 19 : Influence du pH sur l'adsorption du phosphate par la sidérite naturelle (■) et synthétique (□). D'après BARBER (2002).

Les propriétés réductrices de la sidérite ont été mises en évidence dans plusieurs études. CUI & ERIKSEN (1996) montrent que lors du dégazage progressif en CO<sub>2</sub> d'une eau souterraine synthétique dopée en TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, la précipitation à pH neutre de sidérite (puis de Fe(OH)<sub>2</sub> à pH plus basique) provoque l'immobilisation du TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans la phase solide par réaction avec la surface de la sidérite (puis de Fe(OH)<sub>2</sub>). La concentration finale de Tc dissout est en bon accord avec la solubilité d'un solide TcO<sub>2</sub>·n.H<sub>2</sub>O, suggérant que le technétium serait réduit après immobilisation. SCHEINOST & CHARLET (2008), ainsi que SCHEINOST *et al.* (2008) mettent en évidence à l'aide d'expériences de spectroscopies d'absorption des rayons X l'immobilisation quantitative du sélénite à pH 8,0 suivi de sa réduction partielle (30 à 60 % du sélénite introduit) en Se<sup>0</sup> trigonal après 24 h de réaction. Enfin, ITHURBIDE *et al.* (2009) mettent en évidence à l'aide d'expériences de spectroscopie de photoélectrons X une immobilisation partielle (< 10 %) de l'ion uranyle accompagnée de sa réduction vers U(IV), conjointement à une oxydation de la surface de la sidérite.

En conclusion, le nombre d'études d'interaction entre les ions en solution et la sidérite est relativement restreint et les données obtenues ne permettent pas d'avoir une vision complète de ces interactions. Dans le cas du sélénium, on notera par exemple l'absence complète d'étude portant sur la rétention de l'ion sélénate par la sidérite. Bien que la rétention de l'ion sélénite par la sidérite ait été abordée par SCHEINOST & CHARLET (2008) et CHARLET *et al.* (2008), le mécanisme de la réaction n'a pas été élucidé. C'est ce que nous nous proposons de faire au cours de ce travail. Pour ce faire, nous allons maintenant étudier les propriétés du sélénium en solution.

## 6. Chimie du système Se-Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

### 6.1. Thermodynamique du sélénium en solution

Les constantes sélectionnées et utilisées dans ce travail sont présentées en Annexe 2 (p. 236) et proviennent essentiellement d'une revue critique de la bibliographie réalisée par la NEA (OLIN *et al.*, 2005). Dans les eaux naturelles, le sélénium peut être présent à l'équilibre sous différents degrés d'oxydations: -II, 0, +IV et +IV. Les domaines de stabilité correspondant dépendent fortement du potentiel d'oxydo-réduction Eh et du pH (Figure 20). Pour une concentration en solution de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (Figure 20a), la spéciation du sélénium est dominée à Eh élevé par les espèces acido-basiques des oxyanions sélénite et sélénate, quel que soit le pH. Le sélénium élémentaire prédomine à Eh faible et pH acide, et les espèces polynucléaires réductrices et l'anion hydrogéosélénure à pH basique. A plus basse concentration de sélénium ( $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>, Figure 20b), l'étendue de la zone de prédominance du sélénium élémentaire diminue, en particulier à Eh faible ; pour un potentiel à l'équilibre avec la frontière de réduction de l'eau, les espèces acido-basiques du sélénure sont stables en solution entre pH 0 et 14. Il faut cependant noter que les séléniures réagissent avec la plupart des cations métalliques divalents pour former des phases solides généralement très insolubles. Dans les milieux naturels contenant souvent des cations divalents dissous, le sélénium n'est donc réellement stable sous forme aqueuse qu'à Eh élevé.

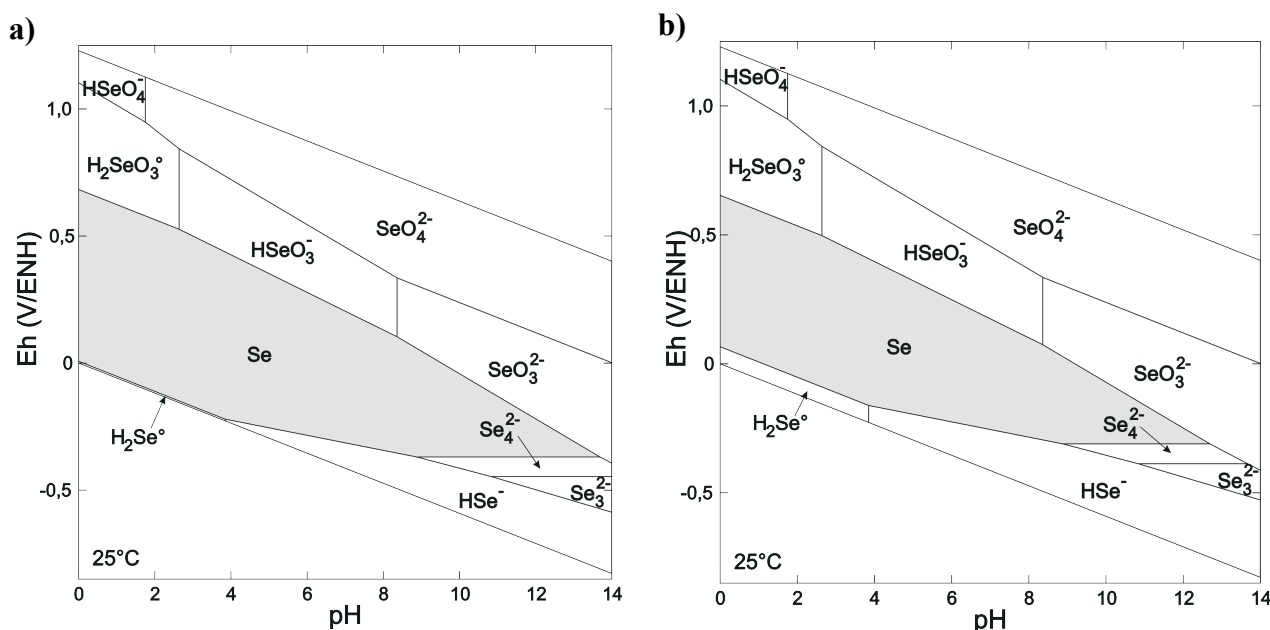


Figure 20 : Diagrammes de Pourbaix du système Se-H<sub>2</sub>O. a)  $[Se]_t = 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ; b)  $[Se]_t = 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Dans les milieux naturels, la géochimie du sélénium est souvent contrôlée par celle du fer, avec lequel le sélénium est très lié que ce soit en environnement oxydant ou réducteur. Par exemple, la concentration d'ion sélénite dans les eaux naturelles est contrôlée par l'adsorption de cet oxyanion sur les hydroxydes de fer (III) (HATTEN HOWARD III, 1977). Dans des conditions très réductrices, en revanche, les séléniures de fer (FeSe, FeSe<sub>2</sub>) sont très peu solubles, et la plus grande partie du sélénium réduit peut ainsi être piégé dans ces solides.

Pour progresser dans la compréhension des propriétés thermodynamiques du système Fe-Se-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, nous avons compilé une base de données thermodynamiques à l'aide de données du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sélectionnée par CHIVOT (2004) et du système Se-Fe-H<sub>2</sub>O sélectionnées par la NEA (OLIN *et al.*, 2005), auquel nous avons adjoint la constante de formation du solide FeSeO<sub>3</sub> proposée par ESSINGTON (1988), qui n'est par répertoriée dans la revue critique de la NEA. Cette base de données est présentée en Annexe 2, p. 236.

La Figure 21a présente un diagramme de Pourbaix du sélénium dans le système Fe-Se-H<sub>2</sub>O obtenu à l'aide de cette base de données thermodynamiques. La zone de Eh élevé à la frontière d'oxydation de l'eau est occupée par les espèces aqueuses du sélénate, pour lequel aucun complexe ni phase solide n'a été retenu. Pour des valeurs de Eh plus faibles, les espèces du sélénite sont prédominantes. On observe en particulier que les trois seules espèces Fe-Se-O sélectionnées dans notre base sont prédominantes dans des domaines distincts. Il s'agit du complexe FeSeO<sub>3</sub><sup>+</sup>, du solide Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O et du solide FeSeO<sub>3</sub>. Les zones de stabilité de ces solides recouvrent pratiquement celles des espèces aqueuses du sélénite observées en absence de fer. Le solide FeSeO<sub>3</sub> est notamment stable entre pH 4 et 14 et serait donc une des espèces les plus significatives en milieu modérément oxydant. Il est cependant important de noter que la constante de formation de ce solide n'a pas été mesurée, mais simplement estimée par ESSINGTON (1988) par interpolation des constantes de solubilité des solides MeSeO<sub>3</sub>, où Me est un métal de transition. A notre connaissance, le FeSeO<sub>3</sub> n'a cependant jamais été observé expérimentalement. Lorsqu'on exclut cette constante, la zone de prédominance du solide Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O s'étend de pH 1 à 12 et l'espèce aqueuse SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> prédomine à pH basique (Figure 21b). En conditions réductrices, les solides dominent l'ensemble du diagramme. Par exemple, Se<sup>0</sup> est stable en milieu acide et à potentiel modérément réducteur (0,2 < Eh < 0,5 V/ENH) et les composés Fe<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> à potentiel très réducteur (Eh < 0,1 V/ENH) et pH neutre à basique. Le Tableau 11 présente le degré d'oxydation formel des composés Fe<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> sélectionnés dans cette étude, dans l'hypothèse où le fer est au degré d'oxydation +II.

Pour une concentration totale en sélénium de 1,0.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> (Figure 21c), seule la zone oxydante du diagramme est modifiée. La zone de prédominance du solide Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O est moins étendue que pour Se<sub>t</sub> = 10<sup>-3</sup> M.

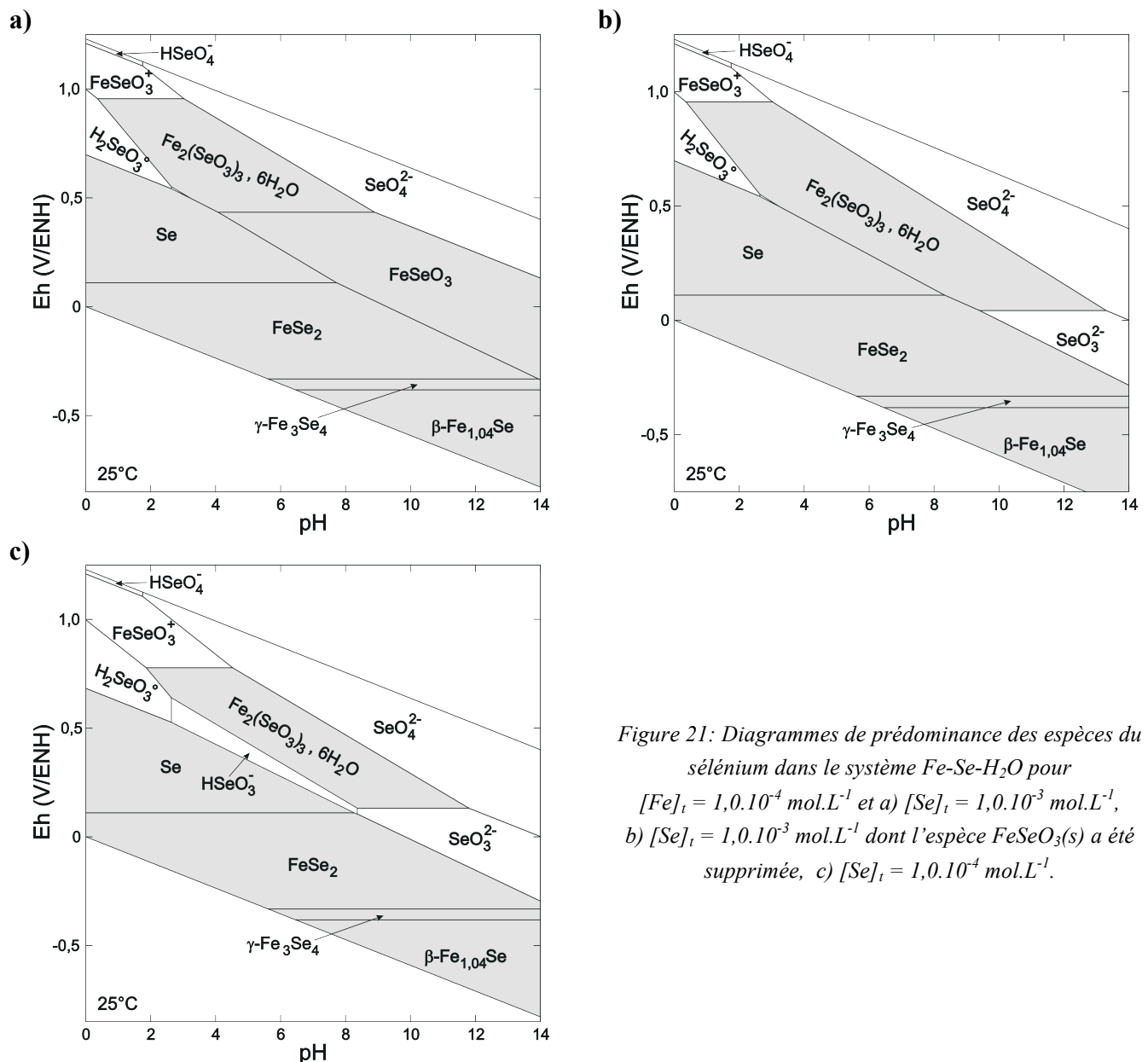


Figure 21: Diagrammes de prédominance des espèces du sélénium dans le système Fe-Se-H<sub>2</sub>O pour  $[Fe]_t = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et a)  $[Se]_t = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , b)  $[Se]_t = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dont l'espèce  $FeSeO_3(s)$  a été supprimée, c)  $[Se]_t = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour mieux comprendre la chimie des solides à base de fer et de sélénium, il peut être intéressant de comparer les données du Tableau 11 avec la liste des minéraux de composition  $Fe_xSe_y$  décrits à ce jour (Tableau 12). Cette comparaison montre que le minéral ferrosélide est identifié comme étant la phase  $FeSe_2$ . En revanche, les minéraux achavalite et dzharkénite n'ont pas d'équivalent dans le Tableau 11. Dans ce cas de l'achavalite, il faut de plus signaler que l'existence de ce minéral est remise en question (BRODTKORB, 2002). En effet, ce minéral, qui a été découvert en 1939 en Argentine, n'a jamais été caractérisé totalement et on n'a jamais pu en retrouver d'autres échantillons. Le groupe d'espace et la formule de l'achavalite correspondent à ceux de la phase  $\delta$ - $FeSe$ , qui est stable à haute température (350-1075 °C). Le minéral dzharkénite, lui, est un polymorphe de la ferrosélide ; il est bien caractérisé et a été observé en plusieurs lieux de la planète. Du fait de ces incertitudes sur la nature réelle des solides stables dans les conditions réductrices, la zone des potentiels réducteurs des diagrammes de Pourbaix est sujette à caution.

Tableau 11 : Rapport sélénium-fer et degré d'oxydation formel du sélénium de composés  $Fe_xSe_y$  sélectionnés.  
D.O. : degré d'oxydation.

Phase	Notée	% at. de Se	Groupe D'espace	D.O. formel du Se
$\beta$	$\beta\text{-Fe}_{1,04}\text{Se}$	49,0 à 49,4	P4/nmm	-2,08
$\gamma$	$\gamma\text{-Fe}_3\text{Se}_4$	? à 61	C2/m	-1,50
$\alpha\text{-Fe}_7\text{Se}_8$	$\alpha\text{-Fe}_7\text{Se}_8$	53,3	<sup>a</sup>	-1,75
$\text{FeSe}_2$	$\text{FeSe}_2$	66,7	Pnnm	-1,00

<sup>a</sup> Pearson : aP120

En conclusion, il apparaît que dans des conditions de Eh et de pH correspondant au domaine de stabilité de la sidérite, le sélénium est instable sous forme de sélénite ou de sélénate et devrait être réduit sous forme de sélénium élémentaire et/ou d'un séléniure de fer solide comme  $\text{FeSe}_2$ .

Tableau 12 : Minéraux connus de composition  $Fe_xSe_y$ .

Minéral	Formule	Groupe d'espace
Achavalite	$\text{FeSe}$	P6 <sub>3</sub> /mmc
Dzharkénite	$\text{FeSe}_2$	Pa3
Ferrosélite	$\text{FeSe}_2$	Pnnm

La Figure 22 présente le diagramme de prédominance des espèces du fer dans le système Fe-Se-H<sub>2</sub>O pour une concentration totale en fer  $Fe_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il convient de souligner que les différences entre ce diagramme et celui de la Figure 21c viennent du fait que ces deux diagrammes présentent deux spéciations différentes : le domaine de prédominance du sélénium en présence de fer dans la Figure 21 et le domaine de prédominance du fer en présence de sélénium dans la Figure 22. Il est cependant possible de discuter du diagramme de Pourbaix des espèces du fer, notamment pour les zones pour lequel ce diagramme coïncide avec celui du sélénium. C'est notamment le cas de l'aire initialement couverte par la sidérite en présence de carbonate, qui disparaît au profit de séléniures de fer. Ceci est observé même pour de très faibles quantités de sélénium ( $Se_t < 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $Fe_t = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et pour des concentrations en carbonate élevés ( $< 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). En présence de sélénium, la sidérite est donc moins stable que les séléniures de fer.



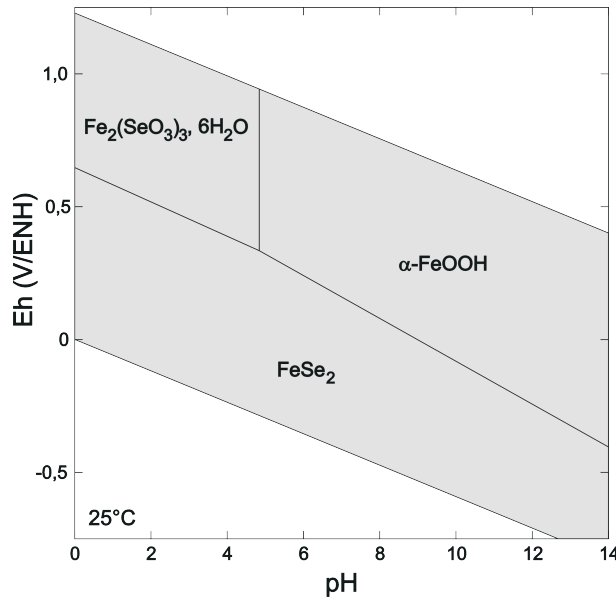
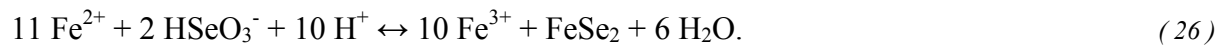
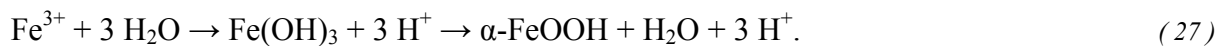


Figure 22 : Diagramme de prédominance des espèces du fer dans le système Fe-Se-H<sub>2</sub>O pour  $[Fe]_t = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Se]_t = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

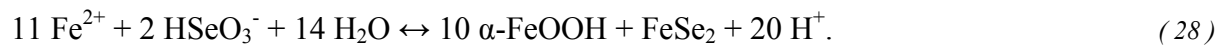
A partir de ces résultats, nous proposons ci-après de discuter des réactions pouvant avoir lieu dans le système sélénite – sidérite. Le Fe(II) est le seul élément électroactif susceptible de réduire l'ion sélénite. A pH neutre, le sélénite dissous est sous forme de  $\text{HSeO}_3^-$  ; il est alors possible d'écrire l'équation-bilan de réduction du sélénium par  $\text{Fe}^{2+}$  comme



Or, même à très basse concentration,  $\text{Fe}^{3+}$  précipite sous forme de ferrihydrite à pH proche de la neutralité (cf. Figure 11b, p. 35). La ferrihydrite peut ensuite se déshydrater pour former de la goethite suivant la réaction



On peut donc réécrire l'équation ( 26 ) selon



Comme on l'a vu, lorsqu'on ajoute Se dans le système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, le FeSe<sub>2</sub> devient l'espèce prédominante dans le domaine Eh-pH auparavant prédominé par la sidérite. Or, la précipitation de FeSe<sub>2</sub> devrait faire diminuer la concentration en  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . La solution devenant alors sous-saturée vis-à-vis de la sidérite, ce solide devrait se dissoudre. On peut alors écrire une équation-bilan globale de réduction du sélénium par le fer et de formation de la goethite et de la ferrosélite comme



L'enthalpie libre standard de cette réaction est  $\Delta_r G^0 = 143,389 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , elle n'est donc pas favorisée dans le sens indiqué, ce qui indique que la formation de  $\text{FeSe}_2$  est peut probable.

Alternativement, on peut supposer que la réduction du sélénium n'est pas totale et que le sélénium précipite sous forme de  $\text{Se}^0$ . La réaction bilan globale s'écrit alors



L'enthalpie libre standard de cette réaction est  $\Delta_r G^0 = 0,336 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; en présence d'un excès de sidérite, la formation de  $\text{Se}^0$  est donc plus probable que celle de  $\text{FeSe}_2$ .

La Figure 23 présente le diagramme de solubilité des espèces du sélénium en présence de fer en fonction du potentiel redox du milieu, à pH 7 et en présence de  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de fer. L'activité du fer est choisie comme étant à l'équilibre avec la sidérite. On constate que la solubilité du sélénium varie très fortement avec le potentiel. A Eh élevé, il n'y a aucune phase solide en équilibre avec la solution. Lorsque le potentiel diminue, le solide  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  précipite et la solubilité du sélénium diminue jusqu'à une activité de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{Eh} \approx 0,45 \text{ V/ENH}$ . A potentiel réducteur, la formation du sélénium élémentaire, puis des composés  $\text{Fe}_x\text{Se}_y$  impose une activité inférieure à  $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  dès  $\text{Eh} \approx 0,1 \text{ V/ENH}$ .

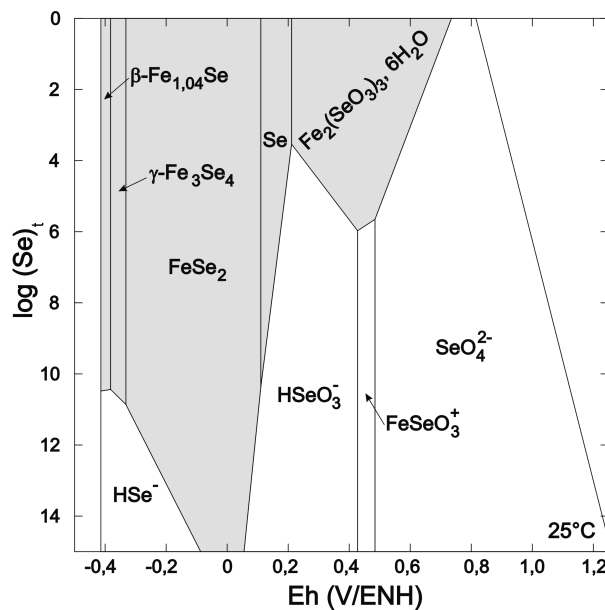


Figure 23 : Diagrammes de solubilité du sélénium à pH 7 en présence de fer en fonction du potentiel électrochimique pour  $[\text{Fe}]_t = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Il apparaît donc clairement qu'à l'équilibre thermodynamique avec la sidérite et en milieu même très faiblement réducteur, le sélénium aqueux devrait précipiter sous une forme réduite (très) insoluble.

## 6.2. Rétention des oxyanions du sélénium par différents minéraux

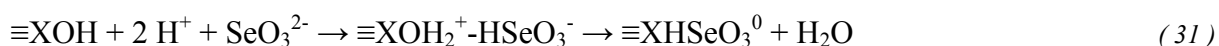
Dans le système sélénium-sidérite, deux types de solides réactifs sont présents et/ou sont susceptibles de se former au cours de la réaction : la sidérite et les (hydr)oxydes de fer

(+II, +III ou mixtes). Pour limiter l'étendue de cette discussion de la rétention des oxyanions du sélénium, nous présentons des résultats pour deux classes de solides : les composés de fer et les carbonates. Dans le cas des composés de fer, nous nous intéressons plus particulièrement à la liaison entre degré d'oxydation formel du fer dans le solide et réduction des oxyanions retenus. Dans le cas des carbonates, nous nous intéresserons à la nature des sites d'adsorption et aux mécanismes d'immobilisation.

### 6.2.1. Oxydes et hydroxydes de fer (III)

La rétention des oxyanions du sélénium par les oxydes et hydroxydes de fer (III) a été étudiée par de nombreux auteurs. De manière générale, une différence de comportement de rétention est observée entre les ions sélénite et les ions sélénate. Nous nous concentrerons ici sur l'étude de la rétention par la goethite, solide pour lequel la littérature est la plus abondante et qui permet des comparaisons directes. Ces résultats sont néanmoins généralement qualitativement extrapolables aux autres (hydr)oxydes de fer (III).

Dans le cadre de la théorie de la complexation de surface, les ions sélénite ont généralement tendance à former des complexes de sphère interne. L'adsorption spécifique de l'ion sélénite se produirait par échange ionique avec les complexes aquo ( $-Fe-OH_2$ ), hydroxo ( $-Fe-OH$ ) et ol ( $(-Fe)_2OH$ ), présents à la surface des (hydr)oxydes de fer et de l'hématite. Sur ces surfaces, l'adsorption est typiquement quantitative à  $pH < 8$  et pratiquement nulle à  $pH > 11$ . HAYES *et al.* (1987) ont montré par spectroscopie EXAFS que l'ion sélénite immobilisé par la goethite est directement lié à la surface du solide et forme un complexe bidentate avec deux atomes de fer situés à 3,38 Å du sélénium. Ce résultat est discuté DUC *et al.* (2003), qui ont réalisé une étude similaire et observent la formation d'un complexe de surface monodentate. Ils proposent que les deux types de complexe coexistent à la surface, leurs proportions respectives étant dépendante du taux de couverture de surface. Le mécanisme de formation de ces complexes a été élucidé par ZHANG & SPARKS (1990) dans une étude cinétique d'adsorption/désorption par saut de pression dans une suspension de goethite synthétique. L'ion sélénite formerait tout d'abord un CSE qui se transformerait en CSI par échange avec une molécule d'eau appartenant à un complexe de surface. Les deux espèces  $HSeO_3^-$  et  $SeO_3^{2-}$  formeraient respectivement des complexes de surface monodentate ou bidentate suivant les équations bilans



et



la deuxième étape des réactions ( 31 ) et ( 32 ) étant cinétiquement déterminante.

La structure exacte des complexes de surfaces formés par le sélénate à la surface de la goethite a été sujette à controverse, en raison notamment de différences expérimentales entre les études. Par exemple, HAYES *et al.* (1987) montrent que le sélénium adsorbé sur la goethite sous forme d'ion sélénate n'a aucun atome de fer dans sa seconde sphère de coordination alors que MANCEAU & CHARLET (1994) observent la formation d'un complexe de surface

bidentate. Les travaux de PEAK & SPARKS (2002) ont montré qu'en fait le sélénate forme à la fois des CSI et CSE en proportions variant avec le pH et la force ionique, les CSE étant majoritaires à pH 7 et les CSI à pH 4. WIJNJA & SCHULTHESS (2000) ont par ailleurs mis en évidence l'importance d'un contrôle de l'état d'hydratation des échantillons, lequel influence fortement le type de complexe formé ; le séchage d'un échantillon favorise ainsi la formation de CSI au détriment de CSE. En s'appuyant sur les résultats obtenus par de nombreuses équipes, FUKUSHI & SVERJENSKY (2007) proposent un modèle de complexation de surface complet basé sur un modèle en triple couche permettant de décrire la rétention du sélénate sur les (hydr)oxydes de fer (III). Ils montrent que dans sept des huit études citées (l'exception étant l'étude de HAYES *et al.*, 1987), les capacités de rétention de la goethite peuvent être modélisées à l'aide de deux complexes : un CSE bidentate et un CSI monodentate. Les proportions respectives des deux complexes changent avec le pH, la force ionique et le taux de couverture de surface. De faibles différences de réactivités entre les différents (hydr)oxydes de fer (III) ont aussi été mis en évidence. Ainsi, FUKUSHI & SVERJENSKY (2007) montrent que l'affinité du sélénate pour la ferrihydrite est plus élevée que pour la goethite. Les travaux réalisés sur les autres hydroxydes de fer (PEAK & SPARKS, 2002) ont montré que le sélénate forme préférentiellement un complexe de sphère interne à la surface de l'hématite et d'un mélange CSE/CSI à la surface de la ferrihydrite.

L'effet de la présence d'un ion compétiteur a fait l'objet d'une seule étude, dans le cas de la rétention du sélénate par une suspension de goethite synthétique (WIJNJA & SCHULTHESS 2002). La présence de carbonates à basse concentration ( $0,2 \cdot 10^{-3}$  à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) favorise l'adsorption du sélénate par rapport à l'absence de carbonate entre pH 6 et 8, en augmentant le nombre de sites de surfaces accessibles pour la complexation. A plus haute concentration de carbonates cependant ( $> 3 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>), la quantité de sélénate adsorbé décroît, la compétition pour les sites de surface se faisant au profit de l'ion carbonate.

En conclusion, il n'y a pas de réduction des oxyanions du sélénium en présence des (hydr)oxydes de fer (III). Ces solides retiennent cependant d'importantes quantités d'ions sélénite ou sélénate à pH acide à neutre. Or, les (hydr)oxydes de fer (III) sont les produits d'oxydation de la sidérite, en particulier la goethite (produit d'oxydation thermodynamique) et la ferrihydrite (produit d'oxydation cinétique). Ils pourraient donc interférer avec le mécanisme d'immobilisation des oxyanions du sélénium par la sidérite s'ils se formaient dans le milieu réactionnel.

### 6.2.2. Composés mixtes fer (II)-fer (III)

Dans une étude pionnière, MYNENI *et al.* (1997) ont étudié par XAS la précipitation de rouilles vertes (RV) en présence d'ion sélénite. Ces rouilles vertes sont des hydroxydes de fer mixtes métastables de formule chimique  $\text{Fe}^{\text{II}}_a\text{Fe}^{\text{III}}_b(\text{OH})_{12}\text{X} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  avec  $a \rightarrow 4$ ,  $b \rightarrow 2$  et X un anion interstitiel, formés par des empilements de feuillets d'octaèdres de coordination du fer. MYNENI *et al.* (1997) ont observé que les ions sélénite sont rapidement adsorbés dans l'interfoliaire de la RV où ils forment des complexes bidentate avec le Fe(II) structural ; dans une deuxième étape, les ions sélénite adsorbés sont lentement réduits en Se(0) et la RV est oxydée en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou en lépidocrosite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Les atomes de sélénium réduits sous forme de  $\text{Se}^0$  viennent ensuite former des clusters de sélénium amorphe. Certains résultats

semblent indiquer que le  $\text{Se}^0$  serait partiellement réduit sous forme de  $\text{Se}(-\text{II})$  pour des durées de réaction plus longues ( $> 60$  h).

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est un produit d'oxydation du fer et un composé à valence mixte  $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ . MARTINEZ *et al.* (2006) ont étudié la rétention des ions sélénite et sélénate par des suspensions à  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de magnétite à  $2 < \text{pH} < 12$ . Les résultats obtenus mettent en évidence une similarité de comportement de la magnétite avec les (hydr)oxydes de fer (III). Il s'agit notamment des comportements de rétention de l'ion sélénite et de l'ion sélénate qui, comme dans le cas des (hydr)oxydes de fer (III), sont attribués respectivement à la formation de CSI et de CSE. Malgré la présence de fer (II) dans la structure de la magnétite, la plupart des auteurs n'observent aucune réduction du sélénium (DE ARROYABE LOYO *et al.*, 2008 ; MISSANA *et al.*, 2009). Cependant, une réduction totale du sélénite pour former des espèces solides  $\text{FeSe}$  a été observée au contact d'une suspension de magnétite nanocristalline (SCHEINOST & CHARLET (2008) ; SCHEINOST *et al.* 2008). Cette différence de comportement pourrait être due à une surface spécifique du sorbant plus élevée et à un taux de couverture de surface plus faible dans les études mettant en évidence une réduction.

En conclusion, contrairement aux (hydr)oxydes de fer (III), les composés à valence mixte peuvent dans certains cas réduire les oxyanions du sélénium. Or, des études passées ont montré que d'insuffisantes précautions d'exclusion de l'air lors de la synthèse de la sidérite peuvent amener notamment la formation de RVs carbonatées (PTACEK, 1992). Ces RV pourraient donc également interférer avec le mécanisme réactionnel que l'on souhaite observer.

### 6.2.3. Composés du fer (II)

Les oxyanions du sélénium sont très réactifs en présence de surfaces contenant du fer (II). Ainsi, après addition de  $0,23 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{II})$  dans des solutions contenant  $0,026 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{SeO}_3^{2-}$  ou de  $\text{SeO}_4^{2-}$  à pH 9, ZINGARO *et al.* (1997) observent une immobilisation quantitative du sélénium sous forme de  $\text{Se}^0$  trigonal et la présence de  $\text{Fe}(\text{II})$  et de  $\text{Fe}(\text{III})$  est mise en évidence par XPS. Pour les auteurs, cette réaction ne peut être expliquée que par la précipitation initiale de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , lequel réduirait alors les oxyanions. Il semble cependant que la réaction entre le fer et le sélénium ne soit pas directe. CHARLET *et al.* (2007) ont étudié la rétention du sélénite par une montmorillonite (un phyllosilicate d'aluminium) sur laquelle du  $\text{Fe}^{2+}$  avait été adsorbé au préalable. Ils ont observé une réduction lente du sélénite accompagné de la précipitation de  $\text{Se}^0$ . Les données combinées de spectroscopie Mössbauer et de XAS suggèrent que les réactions redox de Fe et de Se ne sont pas directement couplées. En effet, Les auteurs observent d'une part que la quantité de sélénite réduit évolue très peu après les quatre premières heures de la réaction. D'autre part, la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  est mise en évidence sur la surface en l'absence d'oxydants. La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  ne change pas après introduction du sélénite alors même que ce dernier a été réduit. Les auteurs proposent que le  $\text{Fe}^{2+}$  adsorbé en surface s'oxyde sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$  en présence d'eau et forment une espèce de surface de type  $\text{H}_2$ . C'est cette dernière qui réduirait l'ion sélénite. D'autre part, CHARLET *et al.* (2007) montrent que la réaction homogène entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HSeO}_3^-$  ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de chaque) à pH 5 fait apparaître un précipité contenant majoritairement  $\text{Se}(\text{IV})$  et un rapport  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  50:50, interprété par les auteurs comme étant le composé  $\text{FeSeO}_3$ , ce qui constituerait sa première mise en évidence expérimentale. Nous avons utilisé

PHREEQC pour modéliser la solution. Le potentiel redox régnant dans le milieu expérimental n'étant pas indiqué, nous avons fait varier le potentiel redox dans nos simulations en imposant différentes  $P_{O_2}$  et la Figure 24 présente les indices de saturation de solides sélectionnés en fonction du potentiel redox. Bien que  $FeSeO_3$  soit sursaturé pour un potentiel redox modérément oxydant, on constate que le solide  $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  est lui aussi sursaturé dans la même gamme de potentiel ; la solution est aussi sursaturée par rapport aux (hydr)oxydes de fer (III) représentés ici par la goethite, sur toute la gamme de potentiel redox et, à potentiel redox nul à faiblement réducteur, par rapport à  $FeSe_2$ . Bien que les  $I_{SO}$  ne permettent pas de préjuger des différences de cinétiques de précipitation entre ces divers solides, il nous paraît peu probable que le solide précipité dans ces conditions soit composé exclusivement de  $FeSeO_3$ .

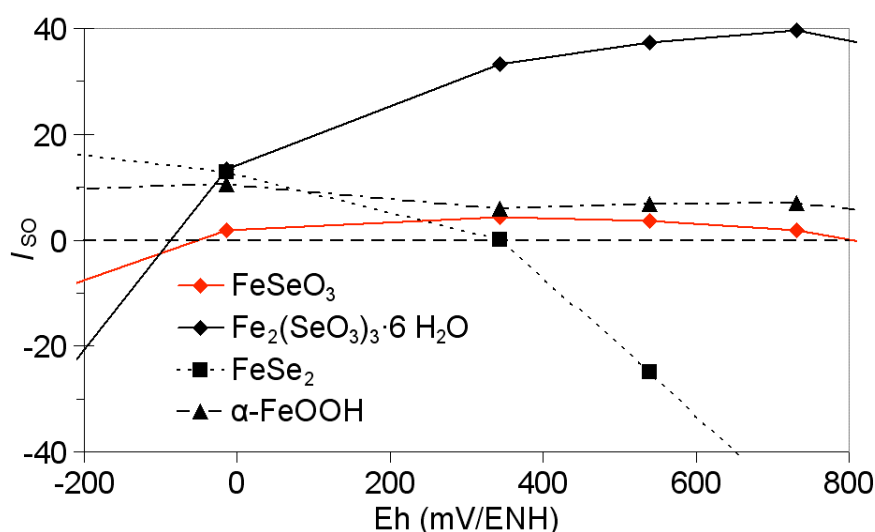


Figure 24 : Indices de saturation de différents solides en fonction du potentiel redox pour les conditions chimiques utilisées pour la synthèse de  $FeSeO_3$  de CHARLET et al., 2007. La ligne en pointillés noirs horizontale indique  $I_{SO} = 0$ , au-dessus de laquelle le solide est sursaturé. Les données sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Indices de saturations de solides sélectionnés modélisés avec PHREEQC pour des pressions partielles d'oxygène variable, dans les conditions chimiques de synthèse de  $FeSeO_3$  de CHARLET et al., 2007.

Log ( $P_{O_2}$ ) (bar)	Eh (mV/ENH)	$I_{SO}$			
		$FeSeO_3$	$Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	$FeSe_2$	$\alpha-FeOOH$
-15	849	-1,07	36,25	-66,41	5,29
-20	731	1,87	39,66	-50,95	6,96
-30	539	3,55	37,35	-24,94	6,82
-40	343	4,40	33,22	0,09	5,98
-50	-14	1,81	13,45	12,90	10,48
-60	-213	-8,18	-23,23	16,22	9,68

Comme dans le cas de la sidérite, les oxyanions du sélénium sont thermodynamiquement instables dans la zone de stabilité des sulfures de fer  $FeS_x$  comme la pyrite ( $FeS_2$ ), la troilite ( $FeS$ ) et la mackinawite ( $FeS$ ). Ce qui est cohérent, car les chimies du

soufre et du sélénium sont très proches. Le Tableau 14 regroupe les études de rétention des oxyanions du sélénium par ces phases solides. Toutes ces études ont été réalisées avec l'ion sélénite, en suspension et par méthode de batch. La rétention du sélénite par la pyrite est fortement dépendante du pH : elle est quantitative à  $\text{pH} < 6$  et nulle à  $\text{pH} > 7$  dans le cas d'une pyrite synthétique. La réactivité de la pyrite dépend de sa nature. En effet, l'amplitude du saut d'adsorption en fonction du pH est nettement moins marqué dans le cas de solide naturels, la rétention passant progressivement de 60 % à pH 3 vers 20 % à pH 5 (NAVEAU *et al.*, 2007). Le mécanisme de la réaction a été étudié par BRUGGEMAN *et al.* (2005), qui mettent en évidence que l'ion sélénite est adsorbé en surface du solide avant d'être réduit et de précipiter. BREYNAERT *et al.* (2008) ont identifié la nature des produits de la réaction par XAS et montrent que la spéciation finale du sélénium dépend de la nature du minéral utilisé : en présence de pyrite, le sélénium élémentaire  $\text{Se}^0$  est le produit final. En présence de troilite, le  $\text{Se}^0$  est un produit intermédiaire, le produit final étant le  $\text{FeSe}_x$ . En présence de mackinawite, le produit de réduction est mis en évidence comme étant  $\text{Se}^0$  à pH 6,3 et  $\text{FeSe}$  à pH 4,4 (SCHEINOST & CHARLET, 2008) ou bien  $\text{FeSe}$  à tous les pH (SCHEINOST *et al.*, 2008). La différence de résultat entre ces deux expériences pourrait être expliquée par la force ionique et la composition de la phase aqueuse de la suspension (très élevée et contenant des sulfures dans l'étude de SCHEINOST & CHARLET, 2008). Il faut cependant noter que le rôle du fer dans le mécanisme de la réduction n'est pas clairement établi. En effet, NAVEAU *et al.* (2007) et SCHEINOST *et al.* (2008) mettent en évidence par XPS et XANES que la réduction de  $\text{Se(IV)}$  par la pyrite est concomitante avec l'oxydation du soufre. Or les sulfures peuvent réduire le sélénite en  $\text{Se}^0$  (HOCKIN & GADD, 2003). Il est donc possible que la réduction du sélénite soit principalement provoquée par les sulfures.

Il n'existe à notre connaissance qu'une seule étude de rétention du sélénate par une phase de  $\text{Fe(II)}$ . BRUGGEMAN *et al.* (2002) ont ainsi étudié la rétention du sélénate dans des conditions réductrices imposées par la pyrite et n'ont observé pratiquement aucune immobilisation ni réduction du sélénate après 60 jours de réaction, alors que le sélénite était progressivement réduit durant la même période.

Tableau 14 : Conditions expérimentales des études de rétention du sélénite par les sulfures de fer de la littérature. Nat. : naturel, Synth. : synthétique.

Solide	Type	$C_{\text{suspension}}$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$[\text{SeO}_3^{2-}]_t$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Durée de réaction (j)	pH	Auteur
Pyrite	Nat.	2,5 - 10	$1.10^{-6} - 5.10^{-6}$	1 - 64	8	<sup>a</sup>
Pyrite, Chalcopyrite	Nat. & synth. Nat.	8	$1.10^{-4}$	1	2 - 11	<sup>b</sup>
Pyrite, Troilite	Nat. Synth.	100	$1.10^{-3}$	20	8	<sup>c</sup>
Mackinawite	Synth.	Non précisé	$1.10^{-4} - 1.10^{-3}$	0,12 - 1	4 - 6	<sup>d</sup>

<sup>a</sup> BRUGGEMAN *et al.* (2005) ; <sup>b</sup> NAVEAU *et al.* (2007) ; <sup>c</sup> BREYNAERT *et al.* (2008) ; <sup>d</sup> SCHEINOST & CHARLET (2008)

En conclusion, l'ion sélénite semble être systématiquement réduit en présence de composés de fer (II), dont la sidérite (SCHEINOST & CHARLET, 2008 ; SCHEINOST *et al.*, 2008). En ce qui concerne l'ion sélénate, il semble que cela puisse être aussi le cas (ZINGARO *et al.*, 1997). Les résultats de BRUGGEMAN *et al.* (2002) montrent cependant que des études supplémentaires seraient nécessaires afin de confirmer que cette réduction, possible d'un point de vue thermodynamique, se produit bien d'un point de vue cinétique.

### 6.3. Rétention des ions sélénite et sélénate par la calcite

Par ce qu'elle est abondante dans les milieux naturels, les propriétés de rétention de la calcite ont été largement étudiées. Il s'agit à ce jour de l'unique carbonate distinct de la sidérite pour lequel nous disposons de données expérimentales. A  $7 < \text{pH} < 9$ , la rétention de l'ion sélénite par la calcite s'effectue par échange anionique spécifique des groupements carbonate de surface (COWAN *et al.* 1990). La structure du complexe de surface formé par le sélénite adsorbé sur la surface (1014) de la calcite a pu être élucidé par spectrométrie de rayons X à ondes stationnaires (CHENG *et al.*, 1997). Cette structure est présentée Figure 25. Un ion sélénite est placé en substitution d'un ion carbonate de la surface (1014). Ses atomes d'oxygène sont pratiquement aux mêmes positions que celles du carbonate qu'il remplace. L'atome de sélénium est situé à 0,22 Å au dessus du plan (0001) des ions carbonate (ou 0,18 Å au dessus du plan (1014) passant par les atomes de calcium et de carbone). La pointe de l'ion sélénite pyramidal est donc dirigée vers la solution. Ces études ont par ailleurs confirmé que les ions sélénite substituent jusqu'à 2 % des sites de carbonate en surface, en accord qualitatif avec les résultats de COWAN *et al.* (1990) qui mesurent un taux de substitution de 5 %. La substitution des groupes carbonate par les ions sélénite conduit à la formation d'une *solution solide* de formule  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{SeO}_3)_x$  avec  $x \leq 0,05$ , qui n'existe que sur la première couche de la surface de la calcite. Ni croissance épitaxiale, ni diffusion de l'adsorbat dans le solide ne sont observés.

L'environnement du sélénate emprisonné dans des cristaux de calcite a été analysé par spectroscopie XAS (REEDER *et al.*, 1994). Il s'agit à notre connaissance de l'unique étude de l'interaction entre l'ion sélénate et un carbonate. Ces travaux montrent que le sélénate se place en substitution de l'ion carbonate mais que sa grande taille crée des distorsions locale du réseau.



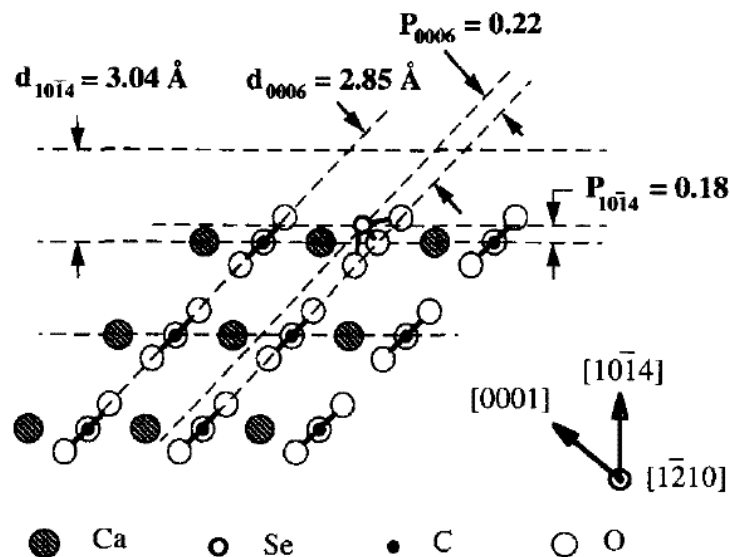


Figure 25 : Structure de la surface  $(10\bar{1}4)$  de la calcite, sur laquelle un ion carbonate est substitué par un ion sélénite.  
D'après CHENG et al., 1997.

Comme nous l'avons déjà mis en évidence, du fait des différences de rayon ionique entre l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , le réseau cristallin de la calcite présente des paramètres de maille supérieurs à ceux de la sidérite. D'autre part, le sélénite a une taille plus importante que le carbonate. Ces deux différences de taille cumulés devraient conduire à une insertion plus difficile du sélénite en substitution d'un groupe carbonate de la sidérite, et donc à une solution solide assez limitée. Une telle solution solide en surface sera probablement un état de transition, puisque la réduction du sélénite par la sidérite est favorisée d'un point de vue thermodynamique. Il est beaucoup plus difficile de prédire le devenir du sélénate ; il n'est pas clairement établi qu'il puisse être immobilisé par la surface de la calcite. De plus, en raison de sa faible réactivité, il n'est pas certain que sa réduction par les phases de fer (II) soit aisée.

## 7. Conclusions

L'étude de la bibliographie a révélé que les échantillons naturels de sidérite sont généralement impurs du fait de la substitution du  $\text{Fe}^{2+}$  par d'autres cations divalents. Or, la réactivité de la sidérite semble être aussi influencée par sa pureté chimique (GOTOR *et al.*, 2000). De plus, pour pouvoir faire des prédictions sur la réactivité à long terme de la sidérite, il est nécessaire de connaître le comportement chimique du pôle pur  $\text{FeCO}_3$ . Il semble donc préférable d'utiliser une sidérite synthétique, dont on peut contrôler la pureté chimique. Cette sidérite synthétique doit être parfaitement exempte de ses produits d'oxydation, que sont les (hydr)oxydes de fer (III) ou les rouilles vertes. Une telle exigence est indispensable pour pouvoir garantir la nature des phases solides interagissant avec le sélénite. Par ailleurs, la déshydratation d'une surface perturbe sa structure et sa capacité de rétention. La surface de la sidérite synthétisée devra donc rester hydratée tout au long de l'étude chimique. Il est aussi nécessaire de trouver un compromis entre granulométrie, qui doit être la plus faible possible afin d'obtenir une surface spécifique importante, et cristallinité, qui doit être suffisamment bonne pour pouvoir garantir une surface minérale représentative d'un cristal.

Parmi les différentes méthodes de synthèse de la sidérite répertoriées, la synthèse en solution aqueuse et en conditions standards de température et de pression semble être la seule à même de répondre à toutes ces exigences. Cependant la sidérite hydratée est extrêmement sensible à l'oxydation, ce qui nous impose de travailler dans des conditions réductrices, ce qui est possible en boîte à gants sous atmosphère réductrice. La plupart des expériences d'adsorption de la littérature sont réalisées en suspension, avec laquelle la méthode de synthèse sélectionnée est compatible. Cependant, les synthèses en solution aqueuse étant effectuées par précipitation à partir d'une solution sursaturée, la force ionique résultante sera très élevée, ce qui pourrait avoir un effet sur la rétention. La composition de la phase aqueuse de la suspension devra donc être contrôlée et à l'équilibre de solubilité vis-à-vis de la sidérite, afin d'éviter une coprécipitation, qui devra être étudié par ailleurs. Il est possible d'utiliser à notre profit les équilibres acido-basiques des carbonates avec la sidérite afin de tamponner le pH en imposant une pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  constante dans l'environnement. L'utilisation d'une  $P_{\text{CO}_2}$  supérieure à celle de l'air permettra en outre de diminuer la solubilité de la sidérite.

Afin de pouvoir éclaircir le mécanisme de l'immobilisation des oxyanions du sélénium par la sidérite, nous souhaitons pouvoir étudier à la fois le degré d'oxydation et l'environnement géométrique du sélénium dans nos échantillons. Nous chercherons à détecter et à identifier sous quelle forme est adsorbé le sélénium sous ses deux valences à l'échelle moléculaire, pour pouvoir par la suite coupler ces résultats avec ceux de modélisation *ab initio*. Pour ce faire, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) semble être la méthode la plus appropriée pour apporter cette information cristallographique. Cependant, cette méthode impose de fortes contraintes expérimentales, la plus importante étant que le seuil de détection relativement élevé de la XAS impose une concentration minimale de sélénium dans les échantillons de l'ordre de 1000 ppm (soit une concentration totale de sélénium de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Une telle concentration est assez élevée au regard des concentrations prédites pour les conditions d'un stockage de déchets nucléaires. Puisqu'il a

été montré par ailleurs que les sidérites naturelles (se formant dans le stockages) et synthétiques (utilisées dans notre étude) ont des différences de réactivité de surface appréciables (probablement à cause du taux de défauts de surface des échantillons synthétiques), il sera nécessaire de discuter de la représentativité de notre étude ; il sera donc nécessaire de modéliser les résultats expérimentaux. La modélisation sera effectuée thermodynamiquement dans le chapitre 2 et nous débuterons une étude structurale à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le chapitre 3.

**CHAPITRE 2 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALES DE LA  
RÉTENTION DES OXYANIONS DU SÉLÉNUM PAR LA  
SIDÉRITE.**



## 1. Introduction

La réactivité des oxyanions du sélénium vis-à-vis des phases minérales fait actuellement l'objet de nombreuses études dans le contexte du stockage géologique de déchets nucléaires, mais aussi à cause de la présence de cet oligo-élément potentiellement toxique dans les sols. Si la rétention des ions sélénite et sélénate par les (hydr)oxydes de fer (III) a été largement étudiée, on en sait comparativement beaucoup moins en ce qui concerne les composés de fer (II). Ainsi, au début de ce projet, il n'existait dans la littérature aucune étude se penchant sur la rétention de ces ions par la sidérite. Depuis, SCHEINOST & CHARLET (2008) et SCHEINOST *et al.* (2008) ont montré que l'ion sélénite est quantitativement immobilisé et partiellement réduit en présence de sidérite. Cependant, on ignore toujours la réactivité de l'ion sélénate en présence de sidérite, ainsi que le mécanisme de la réaction de réduction du sélénite par la sidérite. Or, il est nécessaire de caractériser ce mécanisme le plus complètement possible afin de pouvoir déterminer les conditions dans lesquelles l'immobilisation de l'ion sélénite va avoir lieu, sa forme finale et sa stabilité à long terme.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude expérimentale de la rétention des oxyanions du sélénium par la sidérite. Pour ce faire, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il est préférable d'utiliser des échantillons de sidérite synthétique. Nous présentons donc dans une première partie une méthode de synthèse de sidérite hydratée et très réactive en conditions standards de température et de pression. A partir de ce solide, nous proposons dans une deuxième partie une méthode de préparation de suspensions à l'équilibre de solubilité avec la sidérite. Dans une troisième partie, la réactivité de l'ion sélénite en présence de sidérite est étudiée, notamment *in situ* par spectroscopie d'absorption des rayons X. Dans une quatrième partie, la réactivité de la sidérite vis-à-vis de l'ion sélénate est caractérisée. Enfin, dans une cinquième partie, nous nous intéresserons au devenir du sélénium lors de la précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate.

## 2. Protocoles expérimentaux

### 2.1. Expériences en laboratoire

Toutes les expériences ont été réalisées dans une boîte à gants (BAG) (Figure 1) contenant un mélange de gaz ternaire  $H_2/CO_2/N_2$  5:10:85 en surpression comprise entre 15 et 50 mbar. Des études préliminaires ont montré qu'une atmosphère anoxique simple ne permet pas de garantir des conditions physico-chimiques dans laquelle la sidérite est stable, c'est pourquoi l'utilisation d'une pression partielle de  $H_2(g)$  ( $P_{H_2}$ ) a été préférée. Parallèlement, l'emploi de  $CO_2(g)$  ( $P_{CO_2}$ ) est indispensable afin de maintenir une concentration totale de carbonate fixe dans les solutions et les suspensions et donc d'obtenir un équilibre de solubilité strict en fonction du pH. En l'absence d'une  $P_{CO_2}$  imposée, les solutions carbonatées dégazeraient en permanence dans l'atmosphère continuellement renouvelée de la BAG, ce qui fausserait rapidement les concentrations de carbonate dissous.



*Figure 1 : Photographie de la BAG sous atmosphère réductrice utilisée durant cette étude.*

Cette BAG en plexiglas est équipée de deux entrées et de deux sorties de gaz, d'une sonde de mesure de la pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ), d'un piège à oxygène, d'un sas d'entrée/sortie, de passages de BAG de type « banane » et de prises électriques. La première entrée de gaz est équipée d'une électrovanne couplée à une sonde de pression et à une consigne réglable, qui ouvre l'électrovanne lorsque la pression est inférieure à la consigne et la ferme dans le cas contraire. Cette entrée est normalement utilisée pour contrôler l'atmosphère et la pression de la boîte à gants. L'autre entrée est équipée d'une vanne micrométrique, et permet d'effectuer bullages en solution/suspension et balayages de l'atmosphère de la BAG. Pour effectuer des bullages, le flux de gaz provenant de cette entrée passe à travers un flacon laveur contenant une suspension de mélange  $Fe^0/Fe^{II}CO_3$  permettant de piéger les éventuelles impuretés solides (particules) et les traces d'oxygène, de saturer le

gaz en vapeur d'eau et de le pré-équilibrer par rapport à la force ionique des suspensions expérimentales. La première sortie de gaz est équipée d'une électrovanne couplée à une sonde de pression et à une consigne réglable, qui ouvre l'électrovanne lorsque la pression est supérieure à la valeur de consigne et la ferme lorsqu'elle est inférieure. La seconde sortie est équipée d'un bulleur contenant 40 mm d'une huile synthétique de type ALCATEL 120 qui permet d'évacuer régulièrement les gaz lorsque la surpression intérieure dépasse de 30 mbar la pression atmosphérique. La sonde à oxygène, dont la limite de détection est de 0,5 ppmV, est calibrée deux fois par an par mise au contact avec l'oxygène de l'air. Le piège à oxygène est constitué d'une admission forcée entrant dans un piège JACOMEX EP15, contenant une charge de 8 kg de catalyseur sous forme de granulés à base de cuivre, catalysant la réaction d'oxydation des traces d'O<sub>2</sub> par le H<sub>2</sub> de la boîte à gants. En bon fonctionnement, cette BAG permet d'obtenir P<sub>O2</sub> < 1 ppmV. Lorsque la P<sub>O2</sub> est supérieure à 1,5 ppmV, on procède systématiquement à une régénération du catalyseur en le chauffant à 160 °C pendant plusieurs heures sous balayage d'un mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10:90. Les réactifs et le matériel sont introduits par le sas, dans lequel ils sont soumis à un balayage du mélange de gaz durant ≈ 15 min. Dans le cas des tissus, l'introduction est précédée d'un dégazage en étuve à 80 °C pendant plusieurs jours, afin de limiter la quantité d'oxygène adsorbée sur leur surface. Il faut cependant noter que le balayage du sas ne garantit pas l'absence d'oxygène, notamment à cause de volumes morts ou difficilement accessibles. En conséquent, les échantillons sensibles contenus dans la BAG sont isolés à chaque entrée de matériel. La sortie de matériel est effectuée exclusivement à la suite d'une entrée de matériel, cela afin d'utiliser un sas correctement purgé et d'éliminer ainsi tout risque de contamination.

Toutes les solutions de réactifs ont été préparées en BAG. Sauf indication contraire, l'eau utilisée durant ce travail est de qualité milliQ (18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>) et a été dégazée hors BAG par bullage d'azote de très haute pureté (total des impuretés spécifiées < 5 ppm) pendant une durée minimale d'une heure. De plus, l'eau utilisée pour la préparation de réactifs ou pour le lavage des solides a été dégazée une seconde fois en BAG par bullage du mélange ternaire pendant une durée minimale d'une heure.

La synthèse de la sidérite a été effectuée à l'intérieur d'un réacteur en polyéthylène téréphtalate (PET) d'une contenance de 2 L et présentant six ports usinés pouvant être fermés hermétiquement à l'aide de bouchons standards pour cols rodés. Durant la synthèse, ces ports étaient équipés d'une électrode de verre combinée, d'une électrode de platine, d'une entrée de liquide, d'une entrée de gaz, d'une sortie de gaz et d'un système d'agitation mécanique des solutions et suspensions (hélice). La sortie de gaz plongeait dans un bécher contenant de l'eau afin d'imposer une légère suppression par rapport à la pression de la boîte à gants et d'éviter une rétrodiffusion de l'atmosphère de la BAG dans le réacteur.

Durant toute la synthèse, le potentiel oxydo-réduction (Eh) et le pH dans le réacteur ont été mesurés en continu à l'aide d'un pHmètre de type Metrohm 713 auquel ont été reliés les électrodes de verre combinée et de platine. L'électrode de verre combinée (Metrohm) était calibrée toutes les semaines à l'aide de trois solutions standards à pH 4, 7 et 10. Le potentiel oxydo-réduction a été mesuré par différence entre l'électrode de référence et une électrode de platine. Ce potentiel mesuré a été corrigé à l'aide d'une solution étalon de potentiel



190 mV/ECS. Les valeurs de potentiel et de pH ont été mesurées en mV, et le pH a été recalculé à partir de la relation pseudo-nernstienne

$$\text{pH} = (E - E^\circ)/K, \quad (1)$$

où  $E$  est le potentiel mesuré,  $E^\circ$  le potentiel de référence et  $K$  la constante de proportionnalité. et  $E^\circ$  et  $K$  sont obtenus lors de la calibration.

Les concentrations de fer et sélénium en solution (respectivement  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  et  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$ ) ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre d'émission optique couplé à une torche à plasma créé par induction (ICP-OES) de marque PerkinElmer Optima 2000DV. Après prélèvement, les échantillons de suspension ont été filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$ , puis acidifiés par dilution dans une solution d'acide nitrique de concentration 0,5  $\text{mol.L}^{-1}$ . Une quantité minimale de 5 mL d'échantillon après dilution est nécessaire pour pouvoir effectuer l'analyse par ICP-OES. On notera que la limite de quantification de l'appareil est d'environ 20 ppb pour le fer et le sélénium, soit des concentrations de respectivement  $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . A cause de la dilution des échantillons dans l'acide nitrique, les concentrations limites pouvant être quantifiées dans les échantillons avant dilution sont de  $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le fer et  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le sélénium. Cette limite peut être encore plus élevée si une concentration du sel de fond élevée est utilisée. En effet, comme nous le verrons ci-après, nous utilisons un sel de fond constitué de NaCl. Or, le sodium présente des raies d'émission optique intenses, qui peuvent s'étaler et interférer avec les pics d'émissions des autres éléments. Ces interférences sont négligeables pour des concentrations de sodium inférieures à 0,05  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Durant ce travail, les quantités totales de sélénium et de fer en solution sont calculées à partir des quantités introduites et notées respectivement  $\text{Se}_t$  et  $\text{Fe}_t$ . Lors de l'immobilisation d'un élément dans une phase solide, la quantité immobilisée est obtenue par simple différence  $\text{Se}_t/V - [\text{Se}]_{\text{aq}}$  pour le sélénium et  $\text{Fe}_t/V - [\text{Fe}]_{\text{aq}}$  pour le fer avec  $V$  le volume de la solution. Le pourcentage de rétention est donné par

$$\% \text{Se}_{\text{immobilisé}} = 100.(\text{Se}_t - \text{Se}_{\text{aq}})/\text{Se}_t. \quad (2)$$

Les analyses par diffraction des rayons X sont effectuées par un diffractomètre Philips X'Pert, en géométrie Bragg-Bentano. L'échantillon est immobile et la source et le détecteur sont mobiles de part et d'autre de l'échantillon, de manière à pouvoir être positionnés à des angles  $\theta$  symétriques (Figure 2). Les rayons X sont émis par un tube de RX à anticathode de Co sous une tension de 35 kV et une intensité de 40 mA. Les analyses sont effectuées entre  $2\theta = 5^\circ$  et  $150^\circ$ . Les pics de diffractions sont ensuite identifiés à l'aide du logiciel X'Pert.

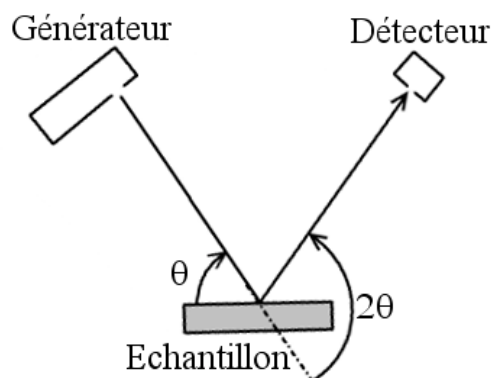


Figure 2 : Schéma de positionnement de l'échantillon, du générateur de rayons X et du détecteur pour la diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenus sur un microscope électronique de type JEOL MEB FEG 7000F équipé d'une source à émission de champs et cathode chaude. Ce microscope peut imager les échantillons avec deux détecteurs distincts : un détecteur d'électrons secondaires qui permet d'obtenir des informations de type topographique et un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui apporte des informations de contraste chimique. Les observations au microscope électronique ont été essentiellement effectuées avec les électrons rétrodiffusés, pour une tension d'accélération de 15 kV et une distance lentille finale - échantillon d'environ 10 mm. Le microscope est aussi équipé d'un système d'analyse élémentaire par dispersion d'énergie des rayons X (ou EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry) avec une diode SiLi. Le détecteur est séparé de la colonne du microscope par une fenêtre en Li, ce qui permet de mesurer le signal de fluorescence d'éléments aussi légers que le carbone. Il est ainsi possible d'effectuer des analyses chimiques élémentaires qualitatives et semi quantitatives. Les analyses EDS ont été obtenues pour une tension accélératrice de 15 kV, ce qui résulte en un volume sondé (correspondant à la poire d'interaction des électrons) d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ . Les données d'imagerie et d'analyse chimique ont été traitées à l'aide du logiciel Spirit Synergy<sup>4</sup>.

Les échantillons de poudre ont fait l'objet d'une préparation spécifique pour leur étude par MEB. Une faible quantité de poudre a été placée en BAG dans de l'éthanol désaérée au préalable par bullage du mélange de gaz, le tout dans une fiole scellée. Cette fiole a alors été sortie de la BAG et ultra-sonifiée pendant 10 min., puis replacée en BAG et une faible quantité de la suspension d'éthanol a été placée sur un plot de mesure en Cu et laissée à évaporer sous l'atmosphère de la BAG. Une fois secs, les échantillons ont été placés dans une enveloppe en PET scellée pour le transport ; ils ont été ensuite transférés rapidement dans la chambre de métallisation, puis dans l'enceinte sous vide du MEB.

### 2.1.1. Synthèse de sélénium élémentaire

Des échantillons de sélénium élémentaire ont été synthétisés pour servir de référence spectroscopique. Le protocole de synthèse du sélénium amorphe que nous avons utilisé est une variation de celui proposé par PTACEK (1992). Il s'agit d'une réduction d'une solution de  $\text{NaHSeO}_3$  de concentration  $\approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  par une quantité équivalente d'acide ascorbique  $\approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante. La réaction dure environ 48 h, au cours desquelles la

formation d'un précipité de sélénium rouge amorphe a été observée. Ce précipité a ensuite été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau.

Le sélénium amorphe est métastable. Une partie de ce précipité a été placée pendant de nombreux jours à l'étuve à 80 °C pour former du Se cristallin, dont la cristallinité a été vérifiée par DRX. Il s'agit de sélénium élémentaire trigonal, que l'on notera dans ce travail  $\zeta\text{-Se}^0$ .

### 2.1.2. Synthèse de sidérite

La synthèse de sidérite a été effectuée à partir de deux solutions de 500 mL, contenant respectivement  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  ( $0,325 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La solution de  $\text{NaHCO}_3$  a été transférée dans le réacteur de synthèse. Le réacteur a alors été fermé, puis placé sous agitation et sous bullage du mélange de gaz  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  jusqu'à ce que le pH de la solution se stabilise. La solution de  $\text{Fe}^{2+}$  a été additionnée à un débit inférieur à  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette addition terminée, la suspension est laissée sous bullage et agitation pour équilibrage. La durée totale de la synthèse était d'environ 48 h. A la fin de cette période d'équilibrage, le surnageant était encore largement sursaturé par rapport à la sidérite, les valeurs d'indice de saturation (calculées en supposant un équilibre avec la  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  de la BAG) étant typiquement de  $\approx 4,2$ .

Différents protocoles de purification, résumés dans le Tableau 1, ont été mis en œuvre durant cette synthèse afin d'éliminer les traces d'oxygène de l'eau utilisée pour préparer les solutions ainsi que les traces de Fe(III) de la solution initiale de Fe(II). Lorsque l'eau utilisée pour préparer les solutions n'a été dégazée qu'une fois hors BAG, nous avons observé que les solutions de Fe(II) ont viré du vert au rouge après quelques heures d'équilibrage, ce qui est caractéristique de la précipitation d'(hydr)oxydes de fer(III) et indique que l'eau contenait encore des traces d'oxygène dissout. Lorsque l'eau utilisée pour préparer les solutions a été désaérée une deuxième fois en BAG, par bullage du mélange  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , la couleur de la solution de Fe(II) est restée stable au cours du temps. Cependant, le potentiel de cette solution était fortement oxydant ( $E_h = 461 \text{ mV/ENH}$  ; Tableau 1). Il correspondrait en fait à celui d'une solution de Fe(II) à l'équilibre de solubilité avec la ferrihydrite, pour une concentration théorique de Fe(III) d'environ  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH 3. Le sel de  $\text{FeCl}_2$  utilisé pour préparer les solutions contenait donc vraisemblablement des traces de Fe(III). Pour les éliminer de la solution de Fe(II), environ 0,1 g de poudre de Fe(0) a été additionné dans la solution sous bullage, ce qui a eu pour effet, après 1 h de réaction, de diminuer le potentiel redox et d'augmenter le pH. Après filtration, le potentiel final correspondait toujours à celui d'une solution de Fe(II) à l'équilibre de solubilité avec la ferrihydrite, mais la concentration théorique de Fe(III) aurait diminué jusqu'à environ  $1.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH 5. Dans de telles conditions, la concentration théorique de Fe(III) est inférieure de six ordres de grandeurs à celles de Fe(II), une valeur trop faible pour permettre la précipitation quantitative de composés mixtes Fe(II)-Fe(III). De plus, si la possibilité de précipitation de ferrihydrite ne peut être exclue, les quantités précipitées seraient négligeables. Lors de l'utilisation de la solution dans les expériences de synthèse de sidérite, les particules de ferrihydrite en suspension pourraient alors servir de noyaux de nucléation et disparaîtraient sous les couches de sidérite néoformée.

Tableau 1 : Paramètres expérimentaux d'exclusion de l'oxygène durant les expériences de synthèse de sidérite

Synthèse n°	1	2	3	4
Dégazage de l'eau	Hors BAG seulement	Hors BAG + en BAG	Hors BAG + en BAG	Hors BAG + en BAG
Réduction de la solution de $\text{Fe}^{2+}$	Non	Non	Oui	Oui
Eh de la solution $\text{Fe}^{2+}$ (mV/ENH)	-	461	94	-
pH de la solution de $\text{Fe}^{2+}$	-	$\approx 3$	$\approx 5$	-

### 2.1.3. Préparation de suspension à l'équilibre de solubilité

Pour obtenir des suspensions de sidérite à l'équilibre de solubilité avec le surnageant, deux méthodes ont été testées, en partant de conditions respectivement sursaturées et sous-saturées.

La première méthode (sous-saturée) a consisté à augmenter le rapport solide-solution dans la suspension de synthèse, de manière à ce que les surfaces réactives, en quantité plus importante, imposent plus rapidement des conditions d'équilibre. Cela a été réalisé par décantation puis extraction de la moitié du surnageant. Ce surnageant a été utilisé par la suite comme solution témoin, la composition de la phase aqueuse étant la même que dans la suspension. Cependant, aucune information de la littérature ne permet de garantir qu'il soit possible d'atteindre l'équilibre thermodynamique de cette manière. Ce protocole a été utilisé pour la suspension obtenue par la synthèse n°2.

La seconde méthode (sur-saturée) consiste à rétablir l'équilibre de solubilité par redissolution de la sidérite. Cette approche est motivée par les travaux de JENSEN *et al.* (2002) qui montrent que cette technique permet d'atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique. Pour cela, la sidérite synthétisée a été réintroduite dans une solution contenant des concentrations connues de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Le pH d'équilibre ainsi que la force ionique du milieu ont donc pu être imposés. Dans le détail, la suspension de sidérite synthétique a été filtrée et le solide lavé trois fois à l'eau puis remis en suspension dans 500 mL d'une solution contenant  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{NaCl}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les solutions ont été alors équilibrées pendant une durée minimale de 24 h avant utilisation pour les études de rétention.

### 2.1.4. Réactivité des ions sélénite/sélénate en présence de sidérite

#### 2.1.4.1. Rétention du sélénite/sélénate par la sidérite

La cinétique de la réaction entre l'ion sélénite et la sidérite a été étudiée en BAG, à deux valeurs de  $[\text{Se}]$  de respectivement  $1,0 \cdot 10^{-4}$  et  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela, 1 mL (respectivement 10 mL) de solution de sélénite à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a été ajouté à un volume de 100 mL (resp. 125 mL) d'une suspension de sidérite équilibrée par redissolution. Ce mélange a été constamment agité et des prélèvements réguliers de  $\approx 1 \text{ mL}$  de suspension homogène ont été effectués pour les analyses de  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  et  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$  par ICP-OES. A la fin de la réaction, la suspension résiduelle a été filtrée et le solide séché avant d'être analysé par DRX et MEB.

Une expérience de contrôle a été réalisée, dans les mêmes conditions, sur le surnageant de la suspension mais en absence de sidérite, afin d'évaluer l'importance de la présence du solide sur la quantité de sélénium disparaissant du surnageant.

### 2.1.4.2. Précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate

L'objectif de cette expérience était de vérifier dans quelle mesure on peut incorporer du sélénite ou du sélénate au sein de la structure de la sidérite et quels seraient alors les environnements cristallographiques de ces anions. Dans cette expérience, on a préparé 25 mL de solution de  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ), dans laquelle ont été ajoutés successivement 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{NaHSeO}_3$  ou de  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis 25 mL d'une solution de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  ( $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Après trois jours de réaction, la suspension obtenue a été filtrée. Le potentiel redox et le pH de la solution ont été mesurés, ainsi que  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  et  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$ . Enfin, la phase solide issue de la filtration a été conditionnée sous forme de pâte humide pour mesures de spectroscopie XAS, en suivant le protocole présenté dans le paragraphe 2.2.

### 2.1.4.3. Préparation des échantillons pour la spectroscopie d'absorption des rayons X

L'analyse par spectroscopie XAS nécessitant une quantité importante de substrat, ces échantillons ont été préparés par la méthode dite de *batch*. Des échantillons identiques de 50 mL de suspension de sidérite ont été préparés, dans lesquels on a ajouté un aliquot de volume  $< 1 \text{ mL}$  d'une solution de  $\text{NaHSeO}_3$  ou de  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  pour obtenir une concentration  $[\text{Se}]$  comprise entre  $2,0 \cdot 10^{-3}$  et  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est important de noter que, lorsqu'il s'agit de sélénite, ces suspensions sont théoriquement sursaturées vis-à-vis de  $\text{FeSeO}_3$  ( $1,6 < \text{IS} < 2,8$ ), dont l'existence ne semble toutefois pas clairement démontrée (cf. paragraphe 6.1.1 p. 51 et 6.2.3 p. 58). Après une durée de réaction  $t$ , la suspension a été filtrée sur filtre de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ , le pH et le potentiel chimique mesurés et  $\approx 1 \text{ mL}$  du filtrat utilisé pour mesure de  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  et  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$ . Le solide issu de la filtration a été conditionné sous forme de pâte humide pour les mesures de XAS (voir paragraphe 2.2).

## 2.2. Expériences sur synchrotron

Toutes les expériences ont été réalisées au seuil  $K_{\alpha}$  du sélénium ( $12658 \text{ eV}$ ). Deux campagnes de mesure (notées S1 et S2) ont été réalisées sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) et une (noté E) sur la ligne de lumière BM29 du synchrotron ESRF (Grenoble, France). Ces deux lignes sont dédiées à la spectroscopie d'absorption des rayons X durs (de 4 à 40 keV et au-delà pour BM29). Elles utilisent toutes deux le rayonnement issu d'un aimant de courbure. La ligne de lumière SAMBA (BELIN *et al.*, 2005) était équipée pour les expériences d'un monochromateur de Si(111) à focalisation sagittale et de deux miroirs paraboliques à courbure ajustable, qui permettent d'obtenir un faisceau focalisé ( $200 \times 300 \mu\text{m}^2$ ) de très haut flux. La détection pouvait être réalisée en absorption à l'aide de chambres d'ionisation ou en fluorescence à l'aide d'un détecteur à dérive en silice RONTec. La ligne de lumière BM29 (FILIPPONI *et al.*, 2000) était équipée pour les expériences issues de cette étude, d'un monochromateur constitué de deux cristaux plan de Si(111) et la détection en fluorescence était assurée par un multidétecteur solide à cristal de Ge (Canberra).

Afin de déterminer précisément la position en énergie des seuils d'absorption X des échantillons étudiés, une référence arrière est généralement utilisée, dont on mesure le seuil d'absorption X en même temps que celui de l'échantillon. Cependant, en raison de la faible concentration de sélénium contenu dans la plupart de nos échantillons, les spectres d'absorption des rayons X ont été collectés en mode de fluorescence. Les échantillons utilisés étaient très épais et absorbaient complètement le faisceau X incident. De ce fait, il n'a pas été possible d'utiliser de référence arrière pour calibrer correctement la position du seuil d'absorption X à chaque spectre. Par conséquent, l'énergie a été calibrée périodiquement durant chaque cycle. Ces calibrations ont permis de mettre en évidence des décalages systématiques en énergie entre les différentes lignes de lumière (Tableau 2). Toutes les valeurs de seuil indiquées dans la suite de ce travail ont été corrigées de ces décalages. Des arrêts du faisceau se sont produits en particulier lors de la campagne S2 ; ces arrêts ont eu pour conséquence des dérives en énergie parfois visibles, qui sont dues notamment au refroidissement des optiques en absence de faisceau. Ces décalages ont aussi été corrigés.

Tableau 2 : Paramètres expérimentaux des expériences sur synchrotron.  $\Delta E$  est le décalage systématique en énergie du détecteur.

Campagne de mesure	Synchrotron	Ligne de lumière	$\Delta E$ (eV)
S1	SOLEIL	SAMBA	+1,1
S2	SOLEIL	SAMBA	-6,8
E	ESRF	BM29	+1,0

Pour l'analyse par XAS, les solides de référence ont été broyés très finement et tamisés sur tamis de 63  $\mu\text{m}$ , puis mélangés à du KBr de même granulométrie et conditionnés sous forme de pastilles. Ces pastilles ont été ensuite emprisonnées entre deux bandes adhésives de Kapton®. Les solutions ont été analysées dans des cuves de 3 mL en téflon présentant des fenêtres en Kapton® sur l'axe du faisceau X. Le Kapton® est un polymère relativement transparent aux rayons X et présente aussi une inertie chimique correcte vis-à-vis des solutions et suspensions aqueuses. Les spectres des échantillons de références ont été enregistrés à température ambiante.

A cause de la grande sensibilité de la sidérite à l'air, les échantillons de sélénium adsorbé sur la sidérite doivent être protégés de l'oxydation durant la mesure des spectres d'absorption des rayons X. Nous avons réalisé deux types d'expériences permettant de protéger les échantillons de l'oxydation.

Le premier type d'expérience a consisté en des caractérisations *ex situ* d'échantillons de sélénite ou sélénate adsorbé sur la sidérite. Ces échantillons ont été préparés sous forme de pâtes humides et conditionnés en BAG dans des porte-échantillons en PET qui ont été scellés au Kapton® adhésif, puis placés dans des poches de PET scellées en BAG. Immédiatement après extraction de la BAG, ils ont été congelés dans l'azote liquide, ce qui permet à la fois de les protéger de l'oxydation et de bloquer l'avancement de la réaction. Ces échantillons ont été conservés dans l'azote liquide et transportés jusqu'à la ligne de lumière, où ils ont été montés sur porte-échantillon de cryostat à doigt froid et mis en place le plus rapidement possible sur

la ligne de lumière. Sur SAMBA, le cryostat est à l'azote liquide ( $T_{eq} = 79\text{ K}$ ) ; sur BM29, à l'hélium liquide ( $T_{eq} = 20\text{ K}$ ). La Figure 3 présente le montage expérimental utilisé durant la campagne de mesures S1 (SAMBA – SOLEIL).

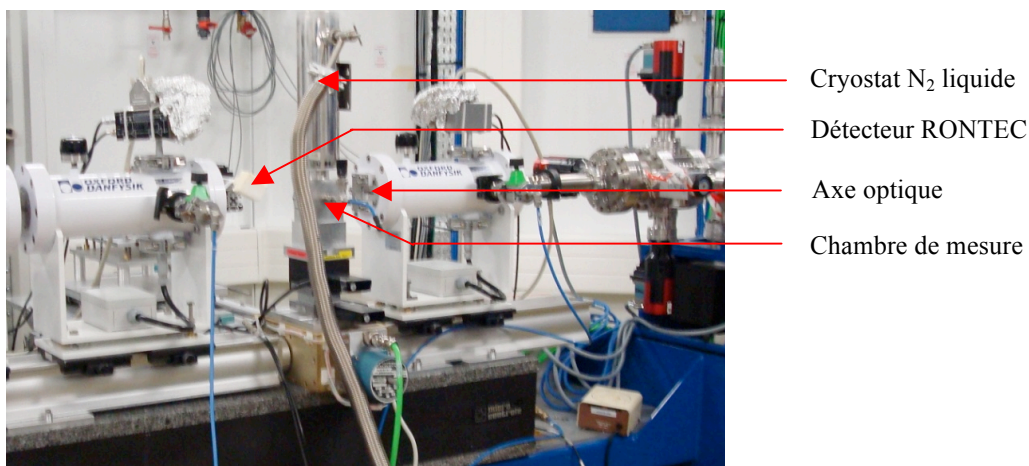


Figure 3 : Photographie du montage expérimental ex situ sur la ligne de lumière SAMBA (synchrotron SOLEIL).

Le deuxième type d'expériences, dit *in situ*, a consisté à réaliser l'expérience de rétention directement sous faisceau. Ces expériences ont mis en œuvre une cellule électrochimique comportant une électrode de travail en carbone vitreux réticulé, une contre-électrode en Pt dans un compartiment séparé (allonge en PTFE pourvu d'un fritté de verre pour assurer la conductivité ionique avec la suspension principale) et d'une électrode combinée (Radiometer) pour la mesure du potentiel de référence (Ag/AgCl) et du pH. La suspension était contenue dans une enceinte de Vespel (équivalent 3D des films Kaptons®) présentant deux fenêtres pour les rayons X constituées de deux bandes le long desquelles les parois de la cellule ont été amincies jusqu'à une épaisseur de  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Les expériences *in situ* ont été réalisées sur la ligne SAMBA (campagne de mesure S1), qui présente l'avantage d'être proche du laboratoire de Saclay où est localisée la BAG, ce qui nous a permis de préparer la cellule électrochimique dans cette BAG.  $20\text{ mL}$  de suspension de sidérite ( $75\text{ g.L}^{-1}$ ) ont été introduits dans la cellule, puis les électrodes ont été mises en place et les entrées ont été scellées. La cellule électrochimique a été extraite de la BAG et aussitôt mise sous tension avec un potentiel  $E = -400\text{ mV/ENH}$ . Par ailleurs, une seringue contenant  $200\text{ }\mu\text{L}$  de solution de sélénite ( $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ) a été préparée et placée dans un sac scellé. La cellule et la seringue ont alors été transportées et mises en place rapidement sur la ligne SAMBA de manière à pouvoir injecter la solution de sélénite moins de  $30\text{ min}$  après sortie de la BAG. Après injection du sélénite, l'aiguille a été laissée en place, son embout scellé à l'aide de Parafilm et la suspension a été mise sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique (Figure 4). Durant l'expérience, des spectres XANES ont été mesurés en continu, de manière à suivre l'évolution de la spéciation du sélénium en solution. Une expérience de contrôle a été réalisée dans les mêmes conditions, à ceci près que nous avons utilisé le filtrat d'une suspension de sidérite (ne contenant donc pas de solide en suspension) et que la cellule n'est pas restée sous faisceau durant l'intégralité de l'expérience.

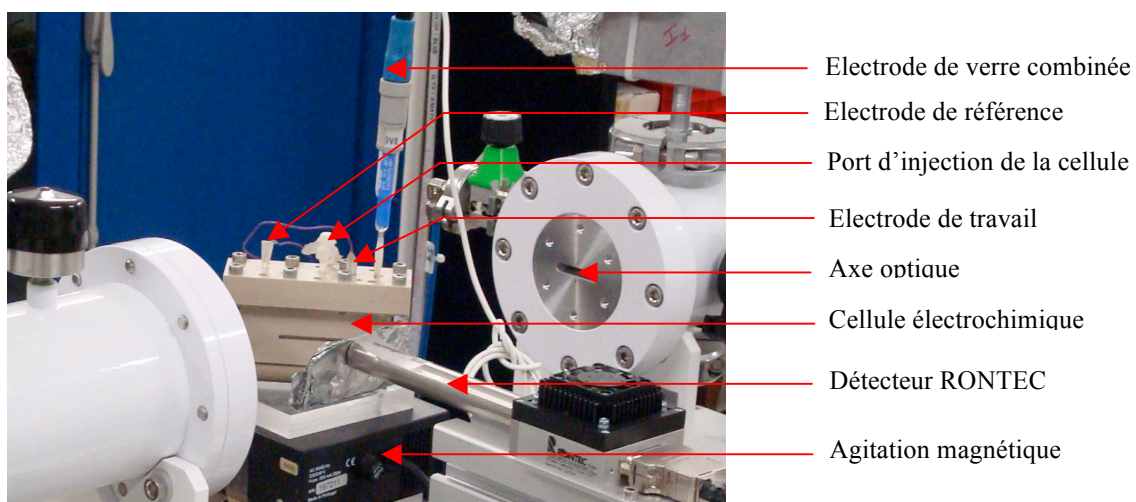


Figure 4 : Photographie du montage expérimental in situ sur la ligne de lumière SAMBA (synchrotron SOLEIL)



### 3. Une brève introduction à la spectroscopie d'absorption des rayons X

La Figure 5a présente un spectre XAS typique, celui du sélénium élémentaire trigonal (que l'on notera dans ce travail  $\zeta\text{-Se}^0$ ). Il peut être découpé en deux zones. La zone proche du seuil (acronyme anglais : XANES pour X-ray Absorption Near-Edge Structure) s'étend depuis le seuil d'absorption (ici un pic intense appelé *white line* ou ligne blanche) jusqu'à environ 30 eV au dessus de ce seuil. L'énergie du seuil est caractéristique de l'élément étudié et de son état d'oxydation (voir p. ex. LENZ *et al.*, 2008). Dans ce travail, les énergies de seuil  $E_0$  présentées ont été mesurées au maximum de la ligne blanche car la présence de sélénium à plusieurs degrés d'oxydation différents à l'intérieur d'un même échantillon rendait très imprécise la détermination, plus classique, de  $E_0$  par la position à mi-hauteur du seuil. A partir de 30 eV au dessus du seuil et se poursuivant typiquement au-delà de 1000 eV se situe la zone de structure fine étendue d'absorption des rayons X (acronyme anglais : EXAFS pour Extended X-ray Absorption Near-Edge Structure). Le spectre EXAFS, présenté Figure 5b, se présente sous la forme d'une somme de sinusoïdes amorties. Dans l'approximation de la diffusion simple, ces sinusoïdes correspondent aux contributions EXAFS des différentes couches atomiques ordonnées entourant l'atome central absorbeur. Ces contributions sont mieux visualisés par la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS (Figure 5c), qui présente notamment un pic intense pour une distance apparente  $R + \Delta R \approx 2 \text{ \AA}$ , correspondant à la contribution des Se voisins situés à une distance réelle  $R = 2,32 \text{ \AA}$ . La différence entre distance apparente et distance réelle ( $\Delta R$ ) correspond à un facteur de déphasage propre à la paire atome central – atome voisin. Dans ce travail, les TF ont été calculées en apodisant les spectres EXAFS à l'aide de fenêtres de type Kaiser-Bessel avec un facteur d'apodisation  $dk$  de 2.

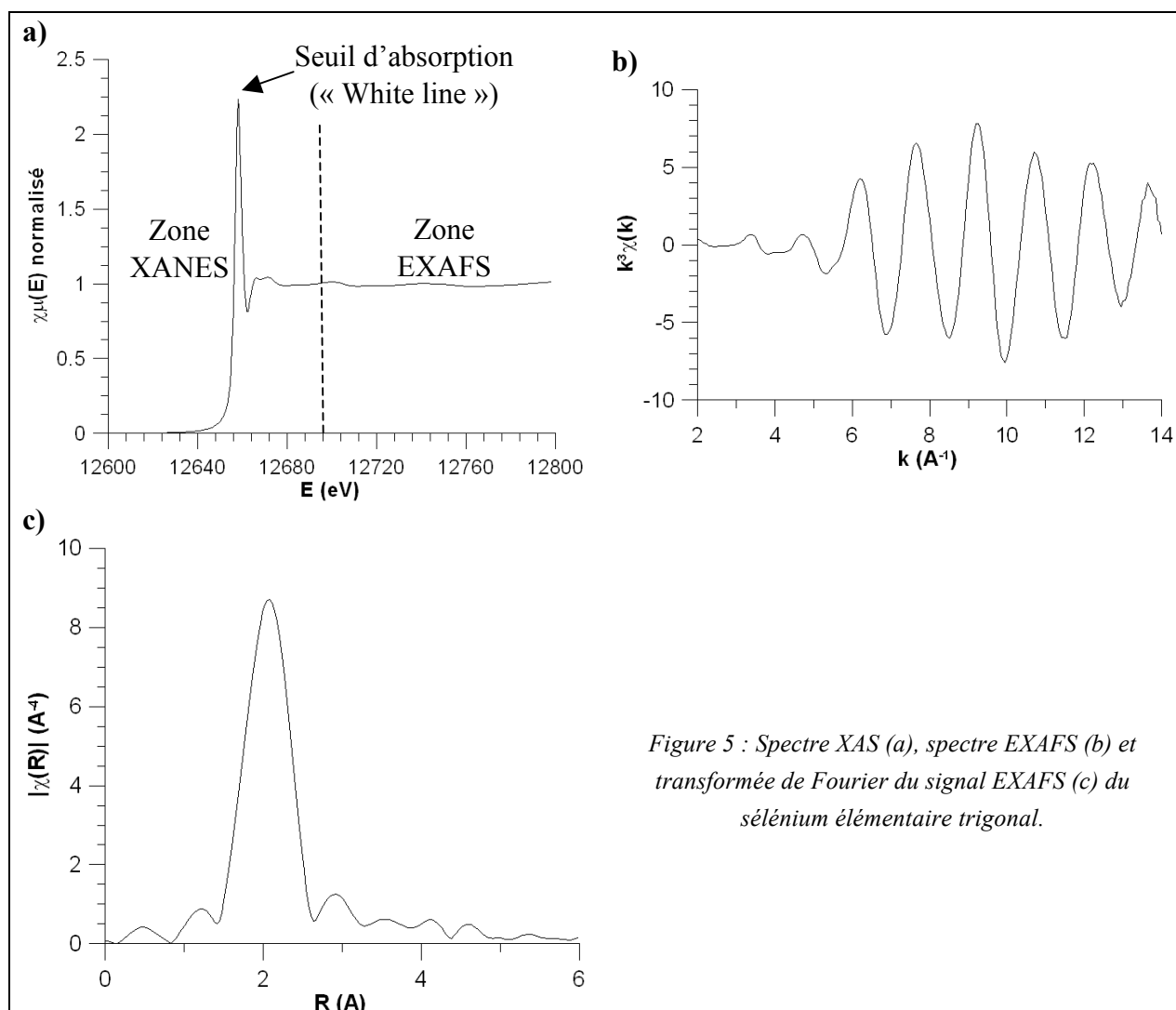


Figure 5 : Spectre XAS (a), spectre EXAFS (b) et transformée de Fourier du signal EXAFS (c) du sélénium élémentaire trigonal.

## 4. Présentation des codes de calcul

### 4.1. Spectroscopie d'absorption des rayons X : IFEFFIT

En pratique, les spectres d'absorption des rayons X obtenus sur les lignes de lumière ont été analysés avec l'ensemble de logiciel IFEFFIT (v. 1.2.11c) (NEWVILLE, 2001); le logiciel Athena (v. 0.8.059) a été utilisé pour l'extraction de spectres XANES EXAFS ainsi que pour la modélisation des spectres des échantillons par combinaison linéaire des spectres de référence. Le logiciel Artemis (v. 0.8.013) a été mis en œuvre pour la reconstruction de spectres EXAFS et pour l'analyse des paramètres structuraux des différentes couches atomiques entourant le Se.

### 4.2. Thermodynamique

Dans ce travail, nous avons utilisé la base de donnée thermodynamique que nous avons compilé ; elle est présentée dans le chapitre précédent (paragraphe 6.1., p. 51) et dont les données sont présentées en Annexe 2, p. 236. Les calculs de spéciation ont été effectués en utilisant deux logiciels, PHREEQC et Act2.

#### 4.2.1. PHREEQC

PHREEQC est un programme informatique permettant de réaliser une large gamme de modélisations géochimiques en milieu aqueux. Il a déjà été décrit de manière détaillée (PARKURST & APPELO, 1999), aussi nous ne présenterons ici que brièvement ses capacités. Ce logiciel est basé sur un modèle d'association ionique en phase aqueuse et permet de modéliser la spéciation et les indices de saturation d'un milieu aqueux donné, mais aussi les réactions en système fermé (batch) et le transport monodimensionnel des éléments pour des réactions réversibles (incluant les équilibres entre phases aqueuses, minérales, gazeuses mais aussi les équilibres solide-solution, la complexation de surface et l'échange ionique) ou non réversibles (incluant le transport de réactifs en quantités déterminées, les réactions cinétiquement contrôlées, le mélange de solutions et les modifications de température). Il permet d'autre part d'effectuer de la modélisation inverse, ce qui permet d'identifier les phases minérales et les transferts gazeux permettant d'expliquer les compositions observées de différentes eaux (dans des limites d'incertitudes de composition spécifiées), mais cette possibilité du code n'a pas été exploitée au cours de ce travail.

#### 4.2.2. Act2 (Geochemist Workbench)

Act2 est un logiciel faisant partie de la suite de programmes informatiques Geochemist Workbench édité par Rockware. Il s'agit aussi d'un programme permettant d'effectuer des calculs de spéciation en solution aqueuse. A partir de ces calculs, le logiciel peut ensuite construire des diagrammes de prédominance bidimensionnels en phase aqueuse, incluant notamment des diagrammes de Pourbaix ( $E_h = f(\text{pH})$ ), de solubilité, etc. Il est possible d'imposer pH et  $E_h$ , ainsi que l'activité des éléments en solution directement ou par un équilibre avec une phase solide ou gazeuse.

## 5. Résultats expérimentaux de rétention des oxyanions du sélénium par la sidérite

### 5.1. Synthèse de sidérite

#### 5.1.1. Conditions de synthèse et caractérisation du solide obtenu

Plusieurs essais de synthèse de sidérite ont été réalisés à partir des solutions de  $\text{FeCl}_2$  présentées Tableau 1 (p. 73) afin d'évaluer l'effet de l'oxygène dissout. Ces synthèses ont donc différé par les conditions d'exclusion de l'oxygène dissout dans l'eau ainsi que par la présence ou l'absence d'une étape de réduction de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le Tableau 3 présente les concentrations en solution lors de ces différentes synthèses, ainsi que les valeurs de pH et de potentiel redox mesurées et la force ionique et l'indice de saturation qui ont été calculées à l'aide du logiciel PHREEQC. Les concentrations initiales de carbonate sont identiques dans tous les cas. Seuls la force ionique et le potentiel redox (et donc la teneur en  $\text{O}_2(\text{aq})$  et en  $\text{Fe}^{3+}$ ) varient d'une synthèse à l'autre. Les conditions initiales de pH correspondent à celle de la solution de carbonate équilibrée avec la  $P_{\text{CO}_2}$  de la BAG. Comme le montre la Figure 6, le pH de la solution diminue au cours de la précipitation en accord avec l'équation-bilan de formation de la sidérite à pH neutre, soit



A partir de l'équation ( 3 ) et des équations d'équilibres du système carbonate (équations ( 8 ) et ( 9 ) du chapitre 1, p. 23), on peut écrire



L'acidification de la solution provoque une augmentation transitoire de la concentration de l'espèce  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et aboutit à un dégazage de  $\text{CO}_2$ . Ce dégazage avait été clairement observé lors d'expériences préliminaires de synthèse par mélange rapide des deux solutions. Ici, la synthèse a été effectuée par addition lente du  $\text{Fe}^{2+}$  et la suspension résultante était sous agitation, ce qui a permis une libération lente du  $\text{CO}_2$  et un équilibrage rapide avec le  $\text{CO}_2$  contenu dans l'atmosphère de la BAG. Le volume de la BAG fait que la  $P_{\text{CO}_2}$  dans la BAG reste constante, ce qui permet de stabiliser le pH du milieu. Le pH d'équilibre a été atteint après environ 20 h de réaction, à une valeur de  $\text{pH} = 7,7 \pm 0,1$ , sauf dans le cas du protocole de synthèse n°1, pour laquelle le pH s'est stabilisé à  $\text{pH} = 7,1 \pm 0,1$ .

Tableau 3 : Conditions initiales et finales des synthèses de sidérite.

Synthèse n°	1		2		3		4	
Dégazage de l'eau	Hors BAG seulement		Hors BAG + en BAG		Hors BAG + en BAG		Hors BAG + en BAG	
Réduction de la solution de $\text{Fe}^{2+}$	Non		Non		Oui		Oui	
$t$ (h)	$t_0$	$t_0 + 48$	$t_0$	$t_0 + 48$	$t_0$	$t_0 + 48$	$t_0$	$t_0 + 48$
$[\text{Fe}]_{\text{aq}}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,63.10^{-1a}$	-	$1,63.10^{-1a}$	$1,00.10^{-4}$	$1,75.10^{-1}$	$1,21.10^{-5}$	$1,63.10^{-1a}$	-
$[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,40 <sup>a</sup>	-	0,40 <sup>a</sup>	-	0,40 <sup>a</sup>	-	0,40 <sup>a</sup>	-
pH	8,6	7,1	8,6	7,6	8,4	7,7	8,3	7,6
Eh (mV/ENH)	-66	-145	-266	-366	21	-193	-26	-308
I ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,80	0,39	1,30	0,64	0,80	0,40	0,80	0,40
$I_{\text{SO}}$ (sidérite)	4,18	-	4,22	1,12	4,28	0,19	4,26	-
Couleur du précipité	Brun/Noir		Beige/Brun		Blanc/Beige		Blanc/Beige	

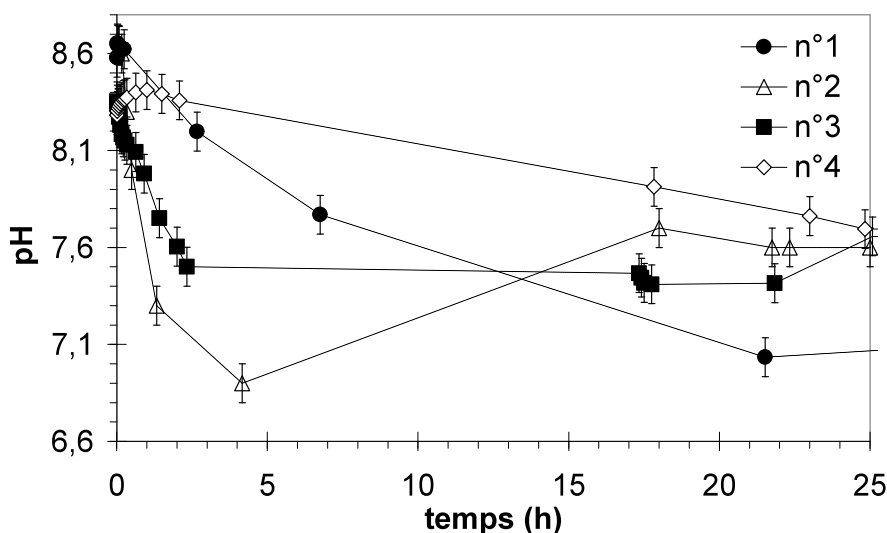
<sup>a</sup> concentration calculée à partir de la masse de solide prélevée


Figure 6 : Evolution du pH au cours du temps durant la précipitation de sidérite durant les synthèses n°1 à n°4.

Le potentiel redox  $p_e$  a évolué de manière très différente au cours du temps d'une synthèse à l'autre. Bien que le  $p_e$  le plus élevé ait été observé pour la synthèse n°1, dans laquelle les mesures d'exclusion de l'oxygène et du  $\text{Fe(III)}$  étaient minimales, la valeur de  $p_e$  ne semble pas pouvoir être liée directement aux mesures d'exclusion de l'oxygène. On remarquera que les valeurs de  $p_e$  présentées ici sont une indication qualitative du  $p_e$  d'équilibre ; le  $p_e$  était en effet instable avec des dérives de plus de l'ordre de 1mV/min plus de 20 h après la stabilisation du pH. Une telle dérive est probablement liée d'une part au fait que les suspensions sont encore très loin de l'équilibre thermodynamique et d'autre part à la faible précision des mesures de  $p_e$  dans des suspensions contenant des concentrations de  $\text{Fe(II)}$  et de  $\text{Fe(III)}$  en solution inférieures à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (STUMM & MORGAN, 1996) et ce bien que le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  soit un couple rapide.

Dans les conditions de la synthèse et lorsque toutes les mesures ont été prises afin de garantir une bonne anoxie (synthèses n°3 et 4), la couleur du précipité était beige très clair, pratiquement blanc (Tableau 3). Plus les solutions initiales contenaient de traces d'oxygène dissout et/ou de fer (III), plus le précipité virait au brun, allant dans certains cas jusqu'au marron. Cette évolution de la couleur avec le degré d'oxydation du solide est aisément explicable, les (hydr)oxydes de fer (III) présentant typiquement des teintes rouges à brunes (Tableau 4). La couleur de la suspension semble donc être un bon indicateur de l'état d'oxydation de surface de la sidérite, qui est le solide qui précipite majoritairement dans tous les cas, comme le confirment les diffractogrammes de rayons X.

Tableau 4 : couleur typique de quelques minéraux, sidérite et (hydr)oxydes de fer (III) (<http://www.mindat.org/>)

Minéral	Couleur
$\text{FeCO}_3$	Brun/jaune
$\alpha\text{-FeOOH}$	Marron/noir
$\beta\text{-FeOOH}$	Brun/jaune
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Rouge/Noir
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Noir

La Figure 7 présente un diffractogramme typique de la sidérite synthétisée durant notre étude. On notera que même dans le cas d'une sidérite visuellement oxydée, on n'observe pas de pics pouvant correspondre aux (hydr)oxydes de fer (III). Ces produits d'oxydation sont donc, dans une certaine mesure, indétectables par DRX. Ils pourraient être en quantité trop faible pour être détectés, ce qui implique qu'ils constitueraient moins de 5 % de la phase solide, ou bien être amorphes. C'est ainsi le cas de la ferrihydrite, un hydroxyde de fer (III) de couleur rouge qui a justement été caractérisée comme produit d'oxydation de la sidérite (DUCKWORTH & MARTIN, 2004).

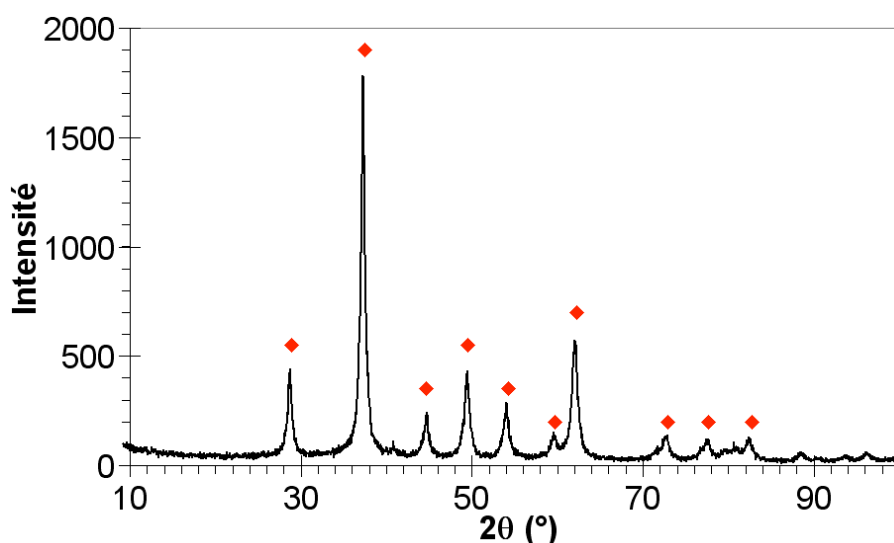


Figure 7 : Diffractogramme de poudre de la sidérite synthétique. Les diamants rouges indiquent les angles théoriques de diffraction de la sidérite.

L'aspect macroscopique de la poudre synthétisée dépend, lui aussi, de l'état d'oxydation de la sidérite et de la présence d'(hydr)oxides de fer(III). Un échantillon de sidérite synthétique non oxydé est généralement finement divisé et semble monodispersé. S'il est oxydé, il forme généralement une poudre très polydispersée contenant des agrégats de solide pouvant atteindre plusieurs millimètres de côté.

La Figure 8 présente des clichés de MEB réalisés sur une poudre de sidérite synthétique. La sidérite s'y présente sous forme de sphérules de 1 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre environ (Figure 8a). A plus fort grossissement, on constate que ces sphérules sont constituées de cristallites dont les arêtes font environ 100 nm (Figure 8b). Ce type de morphologie est cohérent avec les observations de WIESLI *et al.* (2004). On notera l'absence de précipités en forme de palettes typiques des oxydes mixtes Fe(II)-Fe(III) (rouilles vertes).

En conclusion, on peut donc considérer que pour les précautions d'exclusion d'oxygène les plus rigoureuses, seule la sidérite s'est formée et la réaction de précipitation a été pratiquement totale. A partir d'une solution contenant 0,16 mol.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> et 0,40 mol.L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, une quantité de sidérite  $m \approx 18,8$  g précipite, la suspension obtenue aillant alors une concentration de 37,6 g.L<sup>-1</sup>.

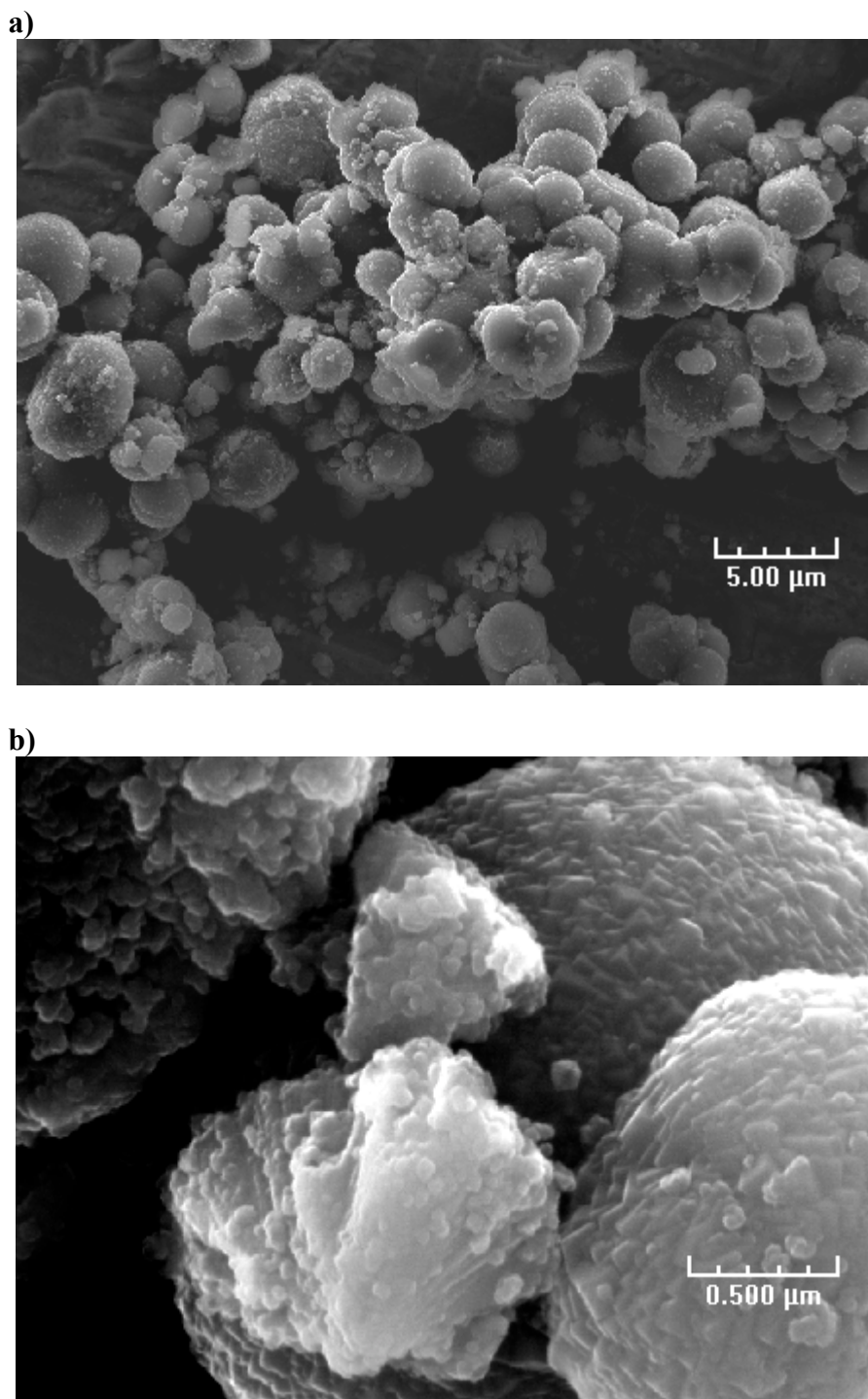


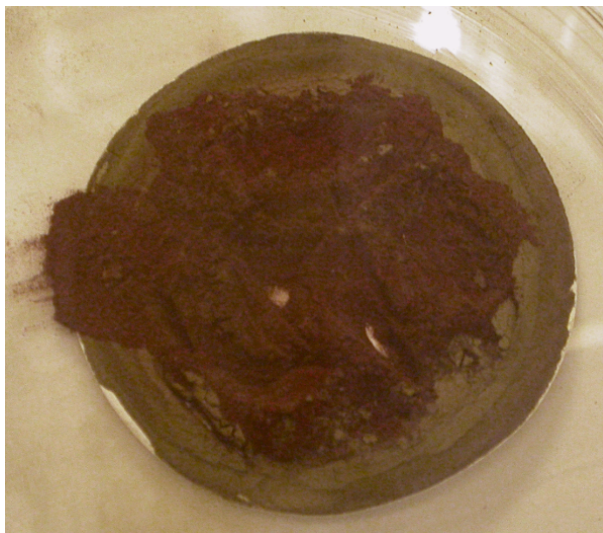
Figure 8 : Clichés MEB de poudre de sidérite synthétique (synthèse n°2) réalisés en électrons secondaires. a) grandissement x 3500, b) grandissement x 43000

#### 5.1.2. Stabilité de la sidérite synthétique vis-à-vis de l'oxygène

Durant les expériences, une extrême sensibilité de la sidérite à la présence d'oxygène a été observée. Des expériences préliminaires réalisées en BAG anoxique (sous atmosphère de  $N_2$  avec une  $P_{O_2}$  contrôlée à  $\approx 3$  pmmV) y ont mis en évidence une oxydation lente mais continue de la sidérite en suspension. Laisse à sécher en BAG anoxique pendant 24 h, cette pâte est rapidement oxydée, comme le montre la photographie de la Figure 9. La vitesse d'oxydation est donc fortement accélérée lorsque la sidérite est sous forme de pâte humide.



On notera que sur paillasse et à l'air libre, cette oxydation se produit en moins d'une minute. Cependant, les diffractogrammes de poudres visuellement oxydées (non présentés) ne présentent aucun pic pouvant correspondre à des (hydr)oxydes de fer (III) cristallins. Comme indiqué au paragraphe précédent, cela est compatible avec la formation de ferrihydrite. Cette hypothèse est en bon accord avec la couleur (rouge) de la sidérite observée après oxydation.



*Figure 9 : Photographie de sidérite oxydée après 24 h de séchage en BAG anoxique.*

L'extrême rapidité de la cinétique d'oxydation de la sidérite synthétique pourrait résulter à la fois d'une concentration élevée de défauts de surface et d'une surface spécifique (rugosité) importante. En effet, une étape de recristallisation en température (mûrissement d'Oswald) d'une sidérite nouvellement synthétisée permet de réduire de manière sensible cette vitesse d'oxydation (PTACEK, 1992). Un tel mûrissement conduit à la formation de surfaces de courbures de plus en plus faibles (particules de tailles de plus en plus importantes) et s'accompagne d'une diminution de la concentration de défauts de surface. Ainsi, HEUER & STUBBINS (1999) ont montré que le spectre de spectroscopie des photoélectrons (XPS) de la surface d'un échantillon non recristallisé présente un élargissement de la bande O(1s) par rapport au spectre d'un échantillon recristallisé. Cet élargissement est attribué à la présence d'eau adsorbée en surface ou de liaisons C-O simples et indique la présence de défauts de surface.

Nous n'avons pas observé d'évolution de la couleur de la sidérite stockée en suspension en BAG réductrice pendant plusieurs mois. La sidérite semble donc être thermodynamiquement stable et l'oxydation négligeable dans ces conditions. Ce résultat demanderait toutefois à être confirmé par des mesures directes de l'état d'oxydation de la surface. Cela n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail à cause de l'extrême sensibilité à l'oxygène de l'air des poudres de sidérite synthétisées.

### 5.1.3. Surface spécifique

Comme GREENBERG & TOMSON (1992) l'ont mis en évidence, la mesure de la surface spécifique de la sidérite par adsorption gazeuse (méthode B.E.T.) ne peut être effectuée pour

la sidérite synthétique en raison de sa sensibilité à l'oxydation. Nous avons tout de même essayé de réaliser cette mesure. Avant la mesure proprement dite, l'échantillon doit d'abord être dégazé par chauffage sous vide secondaire d'environ  $10^{-2}$  Pa. Or, durant cette étape, les échantillons de sidérite dégazent et perdent de la masse de manière constante et régulière lors du pompage. De plus, la couleur des échantillons change, devenant un brun caractéristique des (hydr)oxydes de fer(III). Une analyse par diffraction des rayons X du produit final (non présenté) a montré que de l'hématite s'était formé.

Une autre méthode d'estimation de la surface spécifique, par méthode géométrique, a été proposée par JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK (2004). Dans cette approche, les particules sont considérées comme étant rhomboédrique et leurs dimensions sont mesurées à l'aide de clichés de MEB. Le Tableau 5 présente la surface spécifique mesurée en fonction de la durée de réaction par ces auteurs, pour une synthèse réalisée dans des conditions proches des nôtres : à température ambiante, la précipitation homogène étant induite à partir d'une solution de  $\text{HCO}_3^-$  ( $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,017 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sursaturée vis-à-vis de la sidérite. Cependant, nos échantillons ne présentaient pas une morphologie rhomboédrique bien définie (cf. Figure 8), contrairement à ceux de JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK (2004). Par conséquent, il ne nous est pas possible d'utiliser exactement la même méthode de calcul de la surface spécifique.

*Tableau 5 : Surface spécifique  $S_s$  de la sidérite en fonction du temps écoulé depuis le début de la réaction. D'après JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK (2004), Run CC20.*

Temps (h)	0	5	20	25	72
$S_s (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	-	3,17	2,00	1,86	1,31

Nous proposons donc une méthode de calcul géométrique de la surface spécifique (Annexe 9, p. 248) à partir de la morphologie révélée par les clichés de MEB de la Figure 8. Brièvement, dans cette méthode on considère la poudre comme composée de sphères de diamètre donné, dont la surface spécifique est calculée puis corrigée en tenant compte de la rugosité apparente de ces sphères. La surface spécifique de la sidérite ainsi modélisée est égale à  $2,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ; cette valeur est grossièrement stable entre deux et sept jours après le début de la synthèse. Cette valeur est proche de celles déterminées par JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK (2004), bien que légèrement supérieure. Les différences de morphologie et de surface spécifique observées entre nos préparations et celles de JIMENEZ-LOPEZ & ROMANEK peuvent être reliées aux différences d'indice de saturation vis-à-vis de la sidérite entre leurs suspensions ( $I_{\text{SO}} \approx 3,1$ ) et les nôtres ( $I_{\text{SO}} \approx 4,2$ ). Il faut en effet rappeler que la cinétique de nucléation de la sidérite est dépendante du carré de l'indice de saturation (NANCOLLA, 1979) ; la vitesse initiale de précipitation de la sidérite dans nos échantillons devait donc être environ deux fois plus rapide. Or, plus la vitesse de précipitation d'un solide est grande et plus le précipité aura une surface spécifique importante, les cristaux formés étant plus petits (STUMM & MORGAN, 1996). La surface spécifique plus importante de nos échantillons semble donc en accord qualitatif avec cette théorie de la nucléation.

## 5.2. Préparation et caractérisation de suspensions de sidérite à l'équilibre de solubilité

A partir de la quantité de sidérite précipitée dans une synthèse, nous avons effectué la préparation de suspensions de rapport solide-solution deux fois plus élevé, soit  $\approx 75 \text{ g.L}^{-1}$ . Pour ce faire, deux méthodes ont été utilisées (cf. 2.1.3 p. 73) ; les résultats sont présentés ci-après.

### 5.2.1. Séparation suspension - surnageant

Deux jours après le début de la synthèse et après décantation, la suspension de sidérite de la synthèse n°2 a été séparée en deux fractions de volume identique. La fraction 1 ne contenait que le surnageant, la fraction 2 contenait le solide précipité. L'évolution du potentiel redox, du pH ainsi que de  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  ont été mesurés dans ces deux fractions 28 h et 100 h après la séparation ; elles sont présentées dans le Tableau 6. Le pH a suivi la même évolution dans les deux fractions, pour atteindre 100 h après la séparation une valeur de 7,9. Cette évolution correspond à une poursuite lente de l'équilibrage en  $\text{CO}_2(\text{g})$  avec l'atmosphère de la BAG, équilibrage qui pourrait aussi avoir perturbé l'équilibre de solubilité de la sidérite. Cela permettrait d'expliquer l'augmentation du potentiel redox dans la fraction 2 (contenant le solide). D'autre part, le potentiel redox mesuré dans la fraction 1 (surnageant) était plus élevé que dans la fraction 2. Or, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le surnageant n'était plus tamponnée par la sidérite ; la solution deviendrait alors sensible à la moindre trace d'oxygène.

Tableau 6 : Evolution des paramètres chimiques après séparation d'une suspension de sidérite en deux fractions, suspension et surnageant.

Echantillon	Avant séparation	Fraction 1 : surnageant		Fraction 2 : suspension	
$t$ (h)	$t_0$	$t_0 + 28$	$T_0 + 100$	$t_0 + 28$	$t_0 + 100$
Eh (mV/ENH)	-366	-101	-124	-241	-234
pH	7,6	7,8	7,9	7,8	7,9
$[\text{Fe}]^{\text{aq}}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,00.10^{-4}$	$7,41.10^{-5}$	$7,22.10^{-5}$	$2,63.10^{-5}$	$4,70.10^{-6}$

Ces résultats, que ce soit dans la suspension ou dans le surnageant, n'ont pu être modélisés par un équilibre thermodynamique ; autrement dit, les deux fractions sont toujours en déséquilibre vis-à-vis de la sidérite 100 h après la séparation. Cette méthode ne permet donc pas d'atteindre rapidement un équilibre thermodynamique.

### 5.2.2. Remise en suspension de composition contrôlée

Des opérations de remise en suspension ont été réalisées en utilisant la sidérite obtenue lors des synthèses n°1, 3 et 4. Le Tableau 7 présente la moyenne des valeurs expérimentales de pH et de  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  après 24 h d'équilibrage, ainsi que les valeurs théoriques de pH, de potentiel redox et  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  calculées à l'équilibre thermodynamique dans ces mêmes conditions. La solution d'équilibrage contenait  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ , une concentration choisie pour

permettre d'atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique entre la  $P_{CO_2}$  et la suspension à pH neutre. La concentration d'équilibre de  $[Fe]_{aq}$  est atteinte par dissolution d'une quantité négligeable de sidérite (1 mg.L<sup>-1</sup> de suspension). Après 24 h d'équilibrage, le pH et  $[Fe]_{aq}$  sont en bon accord avec les valeurs théoriques à l'équilibre de solubilité de la sidérite. Un tel équilibre, bien que grossier puisqu'il n'est réellement atteint qu'après une dizaine de jours (voir 3.4.3, p. 32), est considéré comme suffisant pour la suite de nos études.

Tableau 7 : Comparaison entre paramètres théorique et résultats expérimentaux lors de la redissolution de la sidérite.

	pH	Eh (mV/ENH)	$[Fe]_{aq}$ (10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> )
Théorique	7,4	-178	9,2
Mesuré	7,8	-	≈ 2

Une fois l'équilibre atteint, le pH du système est fortement tamponné par les équilibres entre les différentes espèces carbonatées et par la dissolution de la sidérite. Ceci a eu des implications essentielles sur le programme des expériences de rétention du sélénium. En effet, il était initialement prévu d'étudier l'influence du pH sur la rétention des oxyanions du sélénium. Dans ce but, jusqu'à 10 % en volume d'acide (HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>) ou de base (NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>) ont été additionnés dans des suspensions dont le pH initial était  $pH_i \approx 7,8$ . Après 17 h de réaction le pH de la suspension acidifiée était de 7,6 ; celle de la suspension basifiée de 7,9. Lorsque les réacteurs sont ouverts, le retour à la valeur d'équilibre est encore plus rapide que lorsque les réacteurs sont fermés, ce qui s'explique par un rééquilibrage de la pression partielle de CO<sub>2</sub>(g). Etant donné la difficulté à imposer un pH différent de celui du point d'équilibre de la suspension, il ne nous a pas paru judicieux d'essayer de mesurer la quantité de sélénite immobilisé à l'équilibre en fonction du pH.

### 5.3. Rétention de l'ion sélénite par la sidérite

La cinétique d'immobilisation de l'ion sélénite par la fraction solide de suspensions de sidérite a été étudiée dans deux séries d'expériences. La première série avait pour objectif la détermination des paramètres cinétiques de la réaction ; la deuxième, celui de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement cristallographique du sélénium adsorbé par spectroscopie XAS.

#### 5.3.1. Stabilité des solutions de sélénite en BAG

Nous avons tout d'abord vérifié que le sélénite dissous n'était pas réduit dans une solution à l'équilibre avec une  $P_{H_2} = 0,05$  bar, confirmant ce qui avait été observé dans d'autres études (p. ex. BREYNAERT *et al.*, 2008). L'apparition de précipités blancs dans les solutions de  $[Se] > 0,5$  mol.L<sup>-1</sup> a cependant été observée avec le temps. La nature de ces précipités n'a pas pu être déterminée. Cependant, dans ces conditions, les concentrations de sélénium en solution sont théoriquement en dessous de la solubilité de Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ou NaHSeO<sub>3</sub>. Il pourrait s'agir de composés de type Na<sub>x</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>z</sub> non documentés.

### 5.3.2. Cinétique d'immobilisation de l'ion sélénite

La cinétique d'immobilisation a été étudiée pour  $[Se_t] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (expérience 1) et  $[Se_t] = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (expérience 2). L'expérience 1 a été réalisée en double (1a et 1b) afin de vérifier la répétabilité de la cinétique. Les données de chimies sont présentées en Annexe 1, p. 233. Pour la valeur de  $Se_t$  la plus élevée, la couleur de la suspension a évolué du blanc/beige de la sidérite non oxydée à une couleur brune (Figure 10) caractéristique des oxydes de fer et des polymorphes du  $Se^0$  ainsi que des composés  $Fe_xSe_y$ , dont des couleurs varient du rouge au noir.



*Figure 10 : Photographie de suspensions de sidérite après 60 h de réaction avec  $Se_t = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de Se(IV) (flacon 2) et  $Se_t = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de Se(IV) (flacon 4). La couleur de la suspension du flacon 2 est identique à celle d'une suspension de sidérite pure.*

L'évolution au cours du temps de  $[Se]_{aq}$  met en évidence une immobilisation rapide et quantitative du sélénite dans la phase solide (Figure 11). La cinétique d'immobilisation dépend de la  $Se_t$ . Environ 50 % du sélénite introduit est immobilisé après environ 0,2 h de réaction, mais le sélénite introduit n'est totalement immobilisé qu'après environ 20 h ou 30 h de réaction respectivement pour les expériences 1 et 2. Une rupture de pente est donc observée, pouvant indiquer un changement de réaction cinétiquement déterminante. Une diminution d'environ 40 % de  $[Fe]_{aq}$  entre le début et la fin de l'expérience est aussi observée. Cette diminution n'est pas fonction de la quantité de sélénium introduite. De plus,  $[Fe]_{aq}$  fluctue de manière importante au cours de l'expérience. Il est probable que ces fluctuations soient liées à la modification de l'équilibre de précipitation-dissolution de la sidérite.

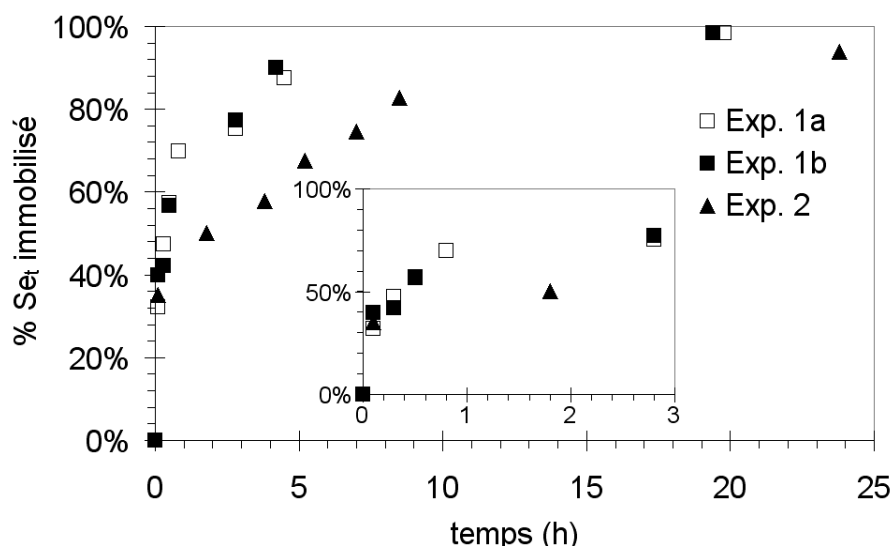


Figure 11 : Cinétique de rétention de Se(IV) par la sidérite pour  $Se_t = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (■ et □) et pour  $Se_t = 7,4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (▲). L'incertitude sur les valeurs est de l'ordre de la taille des symboles utilisé.

Une expérience de contrôle, réalisée dans le surnageant filtré d'une suspension de sidérite (donc en absence du solide) et aux mêmes  $Se_t$  a montré une diminution de  $Se_t$  pouvant atteindre 40 % en absence de sidérite (Figure 12). Une inspection visuelle poussée a révélé que la solution contenait une faible quantité de très fines particules rouges, couleur pouvant donc correspondre soit à de la ferrihydrite, soit à du sélénium élémentaire amorphe. Or,  $[Fe]_{aq}$  a diminué de  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  au cours de la réaction et  $[Fe]_{aq}$  en fin de réaction peut être modélisé par un équilibre thermodynamique avec la ferrihydrite, qui a donc pu précipiter dans la solution. On peut estimer la quantité de ferrihydrite formée en supposant que la diminution de  $[Fe]_{aq}$  correspond uniquement à la précipitation de ce solide. Ceci résulterait en la formation de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  de ferrihydrite.

Or, l'ion sélénite est susceptible de s'adsorber à la surface de ce solide. La quantité de sélénite retenu par la ferrihydrite peut être estimée à partir de l'étude de SU & SUAREZ (2000). Ces auteurs montrent qu'à pH 8, la rétention de  $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de sélénite dans une suspension de 25 mL à  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de ferrihydrite de surface spécifique  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est quantitative. La quantité de sélénite pouvant être immobilisée par la ferrihydrite dans ces conditions est donc de l'ordre de  $3.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ . En utilisant les paramètres de rétention déterminés par ces auteurs (notamment la même surface spécifique), les  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  de ferrihydrite nouvellement précipitée dans nos suspensions seraient capable d'adsorber jusqu'à  $3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de sélénite, quantité correspondant respectivement à 3 % et 30 % de  $Se_t$  pour  $[Se_t]$  égale à  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette hypothèse permettrait donc d'expliquer l'évolution observée dans la Figure 12 pour  $[Se_t] = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , mais pas pour  $[Se_t] = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et il est donc nécessaire d'envisager la précipitation d'une autre phase solide. Nous ne pouvons pas, à ce stade, exclure la possibilité d'une réduction homogène du sélénite en l'un des polymorphes du  $Se^0$  par le fer en solution. Toutefois, même si une telle réaction se produisait, la cinétique d'immobilisation du sélénium observée en l'absence de sidérite est beaucoup plus lente que celle observée en présence de sidérite.

Enfin les oscillations de  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$  observées au cours du temps pourraient indiquer que la forme sous laquelle le sélénium immobilisé se trouve est sensible aux faibles modifications de la chimie du milieu induites par les prélèvements <sup>1</sup>.

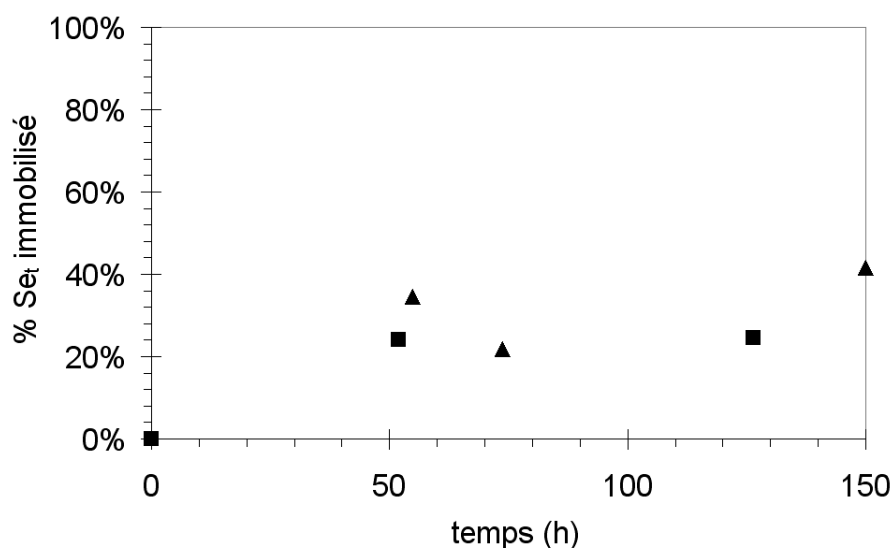


Figure 12 : Cinétique de rétention de Se(IV) dans le blanc expérimental pour  $\text{Se}_t = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (▲) et  $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (■).

En conclusion, aux  $\text{Se}_t$  étudiées, l'ion sélénite est immobilisé rapidement et quantitativement par la phase solide en présence de sidérite. L'état d'oxydation et environnement cristallographique du sélénite immobilisé doivent encore être déterminés. En l'absence de sidérite, une très faible immobilisation est observée, indiquant que l'immobilisation de l'ion sélénite en présence de sidérite est majoritairement due à la présence de la phase solide et non aux ions en solution.

### 5.3.3. Mise en évidence de la formation d'une nouvelle phase cristalline

La Figure 13 présente des résultats de l'étude par MEB d'un échantillon solide obtenu à l'issue de l'expérience 2. La Figure 13a présente une micrographie réalisée avec les électrons rétrodiffusés. Ceux-ci permettent de visualiser le contraste chimique des surfaces imagées, les zones claires correspondant à des zones de densités électroniques élevées, lesquelles rétrodiffusent plus efficacement les électrons. Les sphérules de diamètre 1 à 5  $\mu\text{m}$  sont typiques de la sidérite synthétisée durant ce travail. On observe aussi la présence d'un solide néoformé se présentant sous forme d'aiguilles déposées sur ces sphérules de sidérite et présentant un contraste chimique important avec elles. La Figure 13b présente une image agrandie de cette zone obtenue avec les électrons secondaires, qui offrent une meilleure résolution et donnent une indication fine de la forme et de la topographie des solides observés. Ces images révèlent la présence d'une aiguille de près de 0,5  $\mu\text{m}$  de long qui semble bien cristallisée et d'un ensemble de cristaux plus petits de morphologies globalement allongées. Une analyse locale par EDS (Figure 13c) de ces cristaux a permis d'y mettre en évidence la

<sup>1</sup> Les surnageants aillant été conservés dans des bouteilles fermées entre les prélèvements, ces modifications sont essentiellement dues à une variation de la  $P_{\text{CO}_2}$  et donc de la concentration de carbonates en solution.

présence de sélénium, ce qui n'est pas le cas des analyses EDS réalisées sur des sphérules de sidérite dépourvues de ces cristaux. Ceci confirme que les phases néoformées contiennent effectivement du sélénium. On notera que le spectre EDS contient aussi les pics du fer, de l'oxygène et du sodium. Or, la largeur du pointage EDS est d'environ 1  $\mu\text{m}$  (soit le diamètre des cercles de la Figure 13) et, de ce fait, les phases entourant les phases néoformées sont aussi analysées. Le fer, l'oxygène et le sodium pourraient donc provenir de la sidérite ainsi que de la halite (NaCl) ayant pu se former lors de la déshydratation de l'échantillon solide. Il est donc impossible de conclure quand à la présence ou non de fer dans la phase néoformée et il sera nécessaire d'utiliser une autre technique analytique, par exemple la spectroscopie XAS.

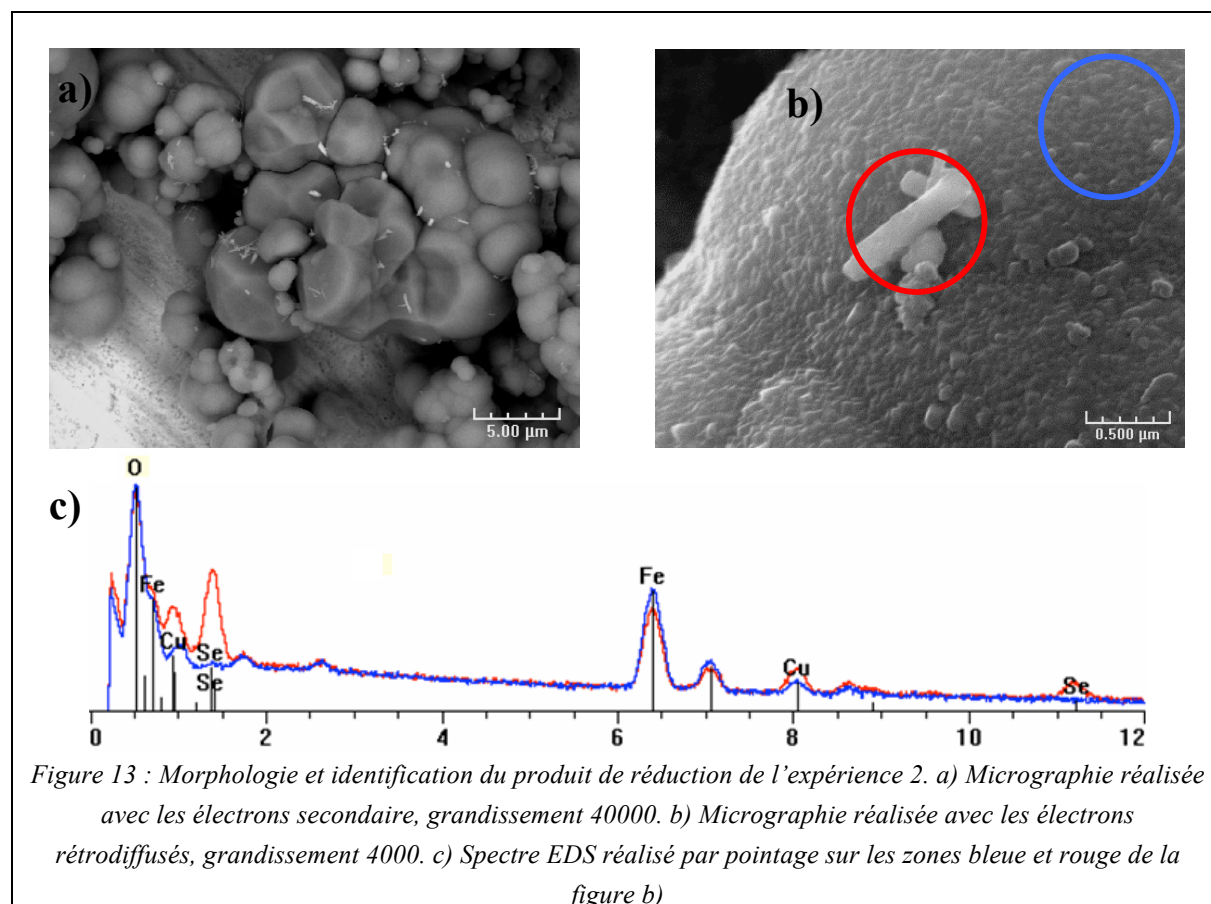


Figure 13 : Morphologie et identification du produit de réduction de l'expérience 2. a) Micrographie réalisée avec les électrons secondaire, grandissement 40000. b) Micrographie réalisée avec les électrons rétrodiffusés, grandissement 4000. c) Spectre EDS réalisé par pointage sur les zones bleue et rouge de la figure b)

## 5.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X : étude des processus de rétention

### 5.4.1. XANES : mise en évidence d'une réduction du sélénite par la sidérite

#### 5.4.1.1. Spectres XANES des références

Des spectres XAS ont été mesurés pour des références contenant du sélénium à trois degrés d'oxydation distincts : Se(0), Se(IV) et Se(VI). La Figure 14 présente les spectres XANES normalisés de ces références et le Tableau 8 présente l'énergie  $E_0$  du maximum du pic d'absorption de ces références. Il apparaît clairement que  $E_0$  augmente avec le degré d'oxydation du sélénium, de 12658 eV pour Se(0) à 12662,4 eV pour Se(IV) dans le sélénite, et à 12665,8 eV pour Se(VI) dans le sélénate, en bon accord avec les mesures de Lenz et al. (2008). Cette augmentation de  $E_0$  avec le degré d'oxydation est en accord avec la diminution



de la densité électronique autour du noyau de sélénium, ce qui a pour effet d'augmenter la stabilité de la liaison entre ce noyau et les électrons de cœur. Cependant, contrairement à LENZ *et al.* (2008), aucune différence d'énergie de seuil entre le  $\text{Se}^0$  rouge amorphe et le  $\text{Se}^0$  gris cristallin n'est observée. Enfin, un léger décalage énergétique est observé entre les seuils du  $\text{Na}_2\text{SeO}_4(\text{s.})$  et du  $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq.})$ , mais cet écart ne peut pas être considéré comme significatif compte tenu des incertitudes de nos mesures liées à l'absence de calibration par référence arrière. L'état (solide ou solvaté) dans laquelle l'élément se trouve ne semble donc pas influencer l'énergie du seuil.

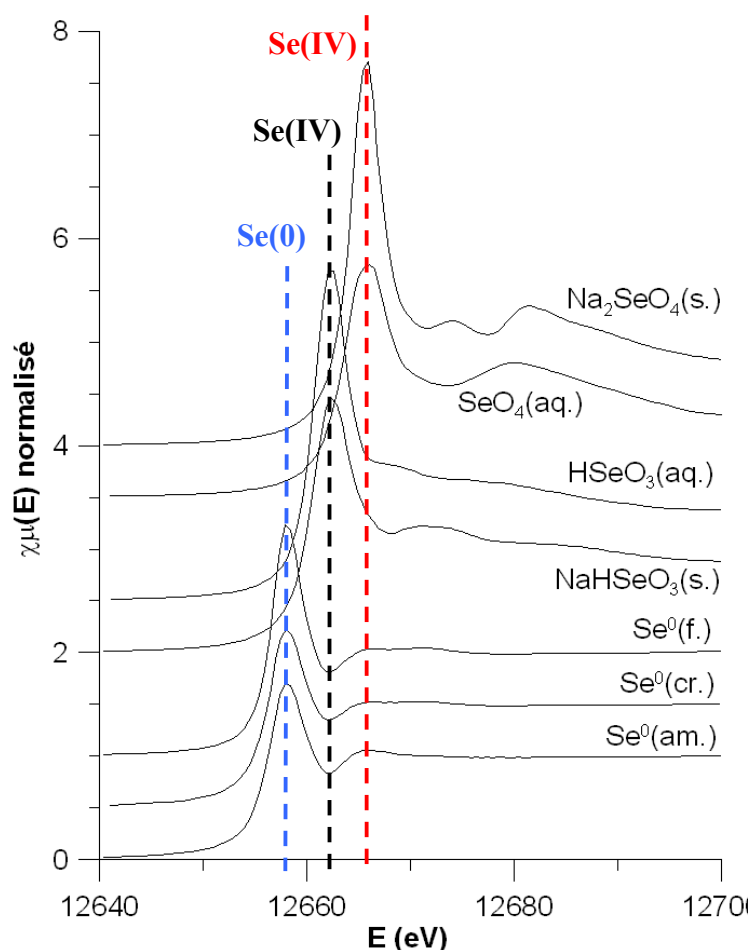


Figure 14 : Spectres XANES normalisés des références utilisées dans ce travail.

Tableau 8 : Energie du maximum des seuils d'absorption des références utilisées dans ce travail.

Référence	$E_0(\text{eV})$
$\text{Se}^0(\text{am.})$	12658,0
$\text{Se}^0(\text{cr.})$	12658,0
$\text{Se}^0(\text{f.})$	12658,0
$\text{NaHSeO}_3(\text{s.})$	12662,4
$\text{HSeO}_3^-(\text{aq.})$	12662,4
$\text{Na}_2\text{SeO}_4(\text{s.})$	12665,7
$\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq.})$	12666,0

Plusieurs spectres ont été enregistrés pour une même espèce de référence afin de vérifier la reproductibilité de la mesure spectrale. Globalement, il n'a pas été observé d'évolution au cours des acquisitions, excepté dans le cas du sélénate en solution (Figure 15). Dans ce cas, l'amplitude du pic du  $\text{Se(VI)}$  diminue lentement au cours du temps pendant qu'un épaulement apparaît à une énergie plus basse, correspondant à  $\text{Se(IV)}$ . Cela semble donc correspondre à la formation lente de sélénite en solution par photo-réduction radiolytique du sélénate. La vitesse de cette photo-réduction est cependant trop faible pour être quantifiable. De ce fait, cette photo-réduction n'introduit pas de biais significatif dans les mesures.

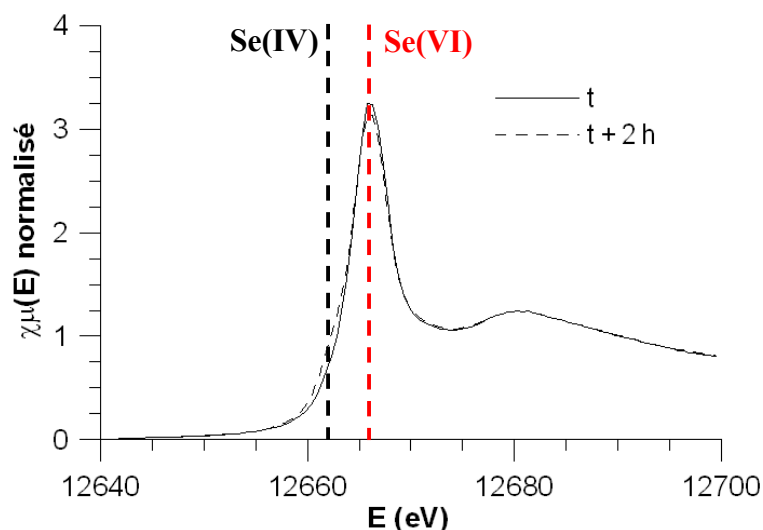


Figure 15 : Evolution du spectre XANES normalisé d'une solution de sélénate en fonction de la durée d'exposition au faisceau de rayons X (cycle S2).

#### 5.4.1.2. Échantillons préparés *ex situ*

La Figure 16 présente les spectres XANES normalisés de divers échantillons *ex situ* de sélénite mis en contact avec de la sidérite issue des synthèses n°3 ou 4. Ces échantillons ont été préparés dans des conditions chimiques résumées dans le Tableau 9. Dans tous les cas, une même évolution spectrale est observée. A temps court ( $< 10$  h), les spectres présentent un pic principal dont le maximum correspond à celui du Se (IV) et un épaulement à plus basse énergie qui correspond à du sélénium sous forme réduite. Ces spectres montrent donc qu'il y a eu réduction du sélénite en présence de sidérite, en accord avec d'autres études (SCHEINOST *et al.*, 2009 ; SCHEINOST & CHARLET, 2009). Les hauteurs respectives du pic principal et de l'épaulement sont dépendantes de la concentration initiale de sélénite en solution et de la durée de réaction. A temps long ( $> 24$  h), le signal est composé d'un pic unique dont l'énergie correspond à celle du Se(0). Aucune trace d'épaulement n'est observée à plus haute énergie, ce qui semble indiquer que le sélénite a été totalement réduit durant la réaction. Le signal XANES de chaque échantillon a été reconstruit par combinaison linéaire du signal de deux standards,  $\text{Se}^0(\text{f.})$  et  $\text{HSeO}_3(\text{aq.})$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 9 et confirment qu'à temps long la réduction est totale.

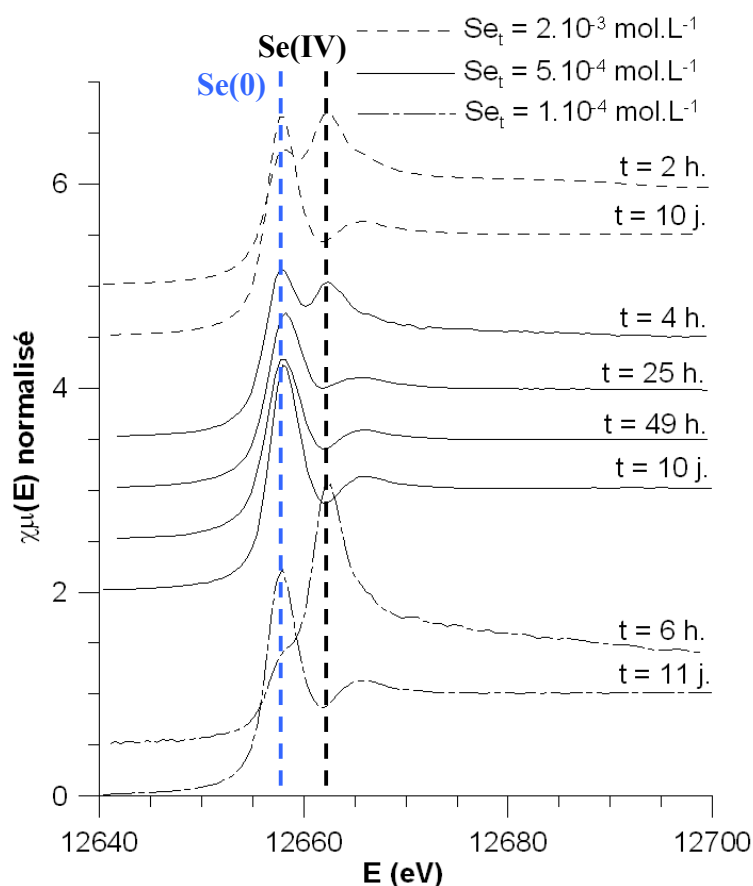


Figure 16 : Spectres XANES normalisés des expériences de rétention de sélénite ex situ.

Tableau 9 : Paramètres chimiques des expériences XAS ex situ. Le pourcentage de sélénium réduit est obtenu par reconstruction du signal XANES, comme expliqué dans le texte. R est le coefficient d'accord entre le signal réel et le signal reconstruit.

$Se_t$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$t$ (h)	Eh (mV/ENH)	pH	[Fe] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[Se] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	% $Se_t$ immobilisé	% Se(IV)	% Se(0)	R (%)
$2,00.10^{-3}$	2	47	7,9	$1,57.10^{-6}$	$7,80.10^{-4}$	61	60	40 <sup>a</sup>	0,6
	240	15	7,9	$8,20.10^{-6}$	$1,24.10^{-5}$	99	5	95 <sup>c</sup>	0,4
$4,98.10^{-4}$	4	16	7,9	$1,75.10^{-5}$	$1,30.10^{-4}$	74	-	-	-
	4	-80	7,3	$1,84.10^{-5}$	$1,66.10^{-4}$	67	40	60 <sup>b</sup>	1,0
	24	-89	7,6	$3,08.10^{-5}$	$4,34.10^{-5}$	91	20	80 <sup>b</sup>	0,1
	48	-108	7,6	$2,94.10^{-5}$	$1,34.10^{-5}$	97	15	85 <sup>b</sup>	0,3
	240	28	7,9	$1,01.10^{-5}$	$1,52.10^{-6}$	100	0	100 <sup>a</sup>	0,1
$9,90.10^{-5}$	4	15	7,9	$1,75.10^{-5}$	$6,70.10^{-5}$	32	-	-	-
	6	-17	7,8	-	-	-	100	0 <sup>c</sup>	3,2
	257	-173	7,9	$1,31.10^{-5}$	$2,28.10^{-6}$	98	0	100 <sup>a</sup>	0,4

<sup>a,b,c</sup> respectivement, cycles S1, S2 et E.

D'autre part, il est important de noter que la présence de sélénium au degré d'oxydation (IV) dans la phase solide pour des temps de réaction courts ( $\leq 48 \text{ h}$ ) montre que le sélénium est tout d'abord immobilisé par la sidérite sous forme d'ion sélénite, avant d'être

réduit. La rétention du sélénium par la sidérite se produit donc en deux étapes cinétiquement distinctes.

Les spectres XANES des deux solutions des expériences de contrôle dans lesquelles le sélénium était introduit dans le surnageant en absence de sidérite (cf. 5.3.2 p. 91) ont été mesurés afin de connaître l'état d'oxydation du sélénium dans ces solutions et éventuellement d'identifier la phase responsable de l'immobilisation du sélénite. Ces spectres sont présentés Figure 17. Aucune trace de sélénium réduit n'est observée, même après quarante jours de réaction. Le sélénite immobilisé ne peut donc pas l'être sous forme de  $\text{Se}^0(\text{am.})$ . Par contre, il peut avoir précipité sous forme de  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ou s'être adsorbé à la surface de la ferrihydrite qui est susceptible de s'être formée dans le milieu. Des calculs de solubilité réalisées avec les valeurs de  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$  et  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  mesurées montrent cependant que la solution est sous-saturée par rapport à  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans ces conditions. Nous proposons donc que l'ion sélénite ait été immobilisé par de la ferrihydrite néoformée, ce qui expliquerait la rétention partielle du sélénium observée quel que soit  $\text{Se}_t$ . Il aurait pu être possible d'y apporter une preuve expérimentale en explorant l'environnement du sélénite présent par spectroscopie EXAFS afin de détecter les contributions des cations voisins du sélénium (HAYES *et al.*, 1987 ; MANCEAU & CHARLET, 1994). Malheureusement, la faible proportion de sélénite potentiellement adsorbée aurait nécessité l'acquisition de spectres avec des statistiques de comptage beaucoup plus importantes. On notera enfin qu'à plus basse  $\text{Se}_t$ , une photo-oxydation du sélénite en sélénate est mise en évidence en phase aqueuse par la présence d'un épaulement à plus haute énergie que le pic d'absorption du sélénite (Figure 17) et dont l'amplitude évolue au cours des acquisitions.

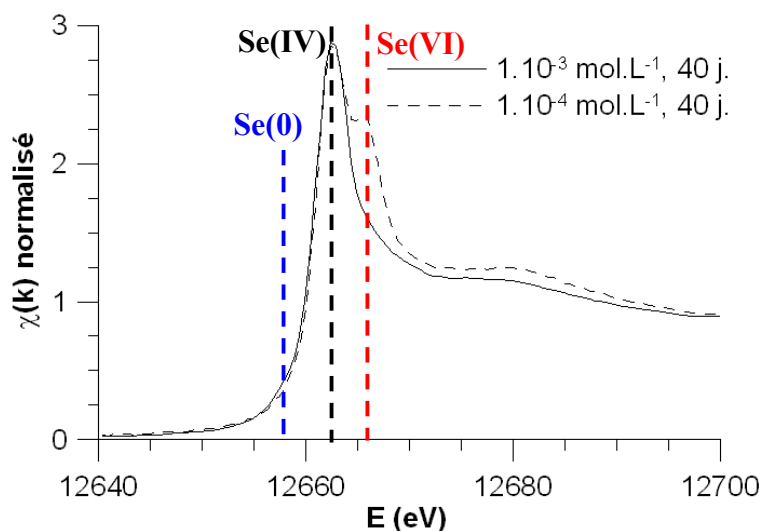


Figure 17 : Spectres XANES normalisés des expériences de contrôle ex situ (cycle SI). Pour la plus faible  $\text{Se}_t$ , une photo-oxydation du sélénite en sélénate est observée.

#### 5.4.1.3. Échantillons préparés *in situ*

La Figure 18a présente les résultats des expériences de rétention réalisées *in situ* dans la cellule électrochimique décrite au paragraphe 2.2 (p. 74). Initialement, le spectre XANES du sélénium présente un pic unique correspondant au  $\text{Se(IV)}$ . Au cours du temps, un

épaulement apparaît à plus basse énergie et se transforme en un second pic dont l'intensité croît en même temps que celle du pic correspondant au Se(IV) décroît (Figure 18a). La présence d'un point isobestique (par lequel passent toutes les courbes) entre ces deux pics indique que seules deux espèces de sélénium sont présentes en quantités significatives dans la suspension. Cependant, l'apparition d'un petit épaulement est aussi observée à plus haute énergie, vers  $\approx 12666$  eV. Il correspond à la formation Se(VI) par photo-oxydation en phase aqueuse, comme mis en évidence précédemment (Figure 17). Les trois pics correspondant respectivement au sélénium réduit (noté Se( $\leq 0$ )), au Se(IV) et au Se(VI) sont bien visibles sur la Figure 19. La Figure 18b présente l'évolution au cours du temps du signal XANES normalisé du sélénium dans l'expérience de contrôle réalisée dans le surnageant d'une suspension de sidérite (après extraction de cette dernière). On rappelle que cette expérience de contrôle n'a pas été enregistrée exactement dans les mêmes conditions que pour la suspension de sidérite. En effet, la cellule électrochimique contenant la suspension de sidérite était placée en permanence sous faisceau, alors que celle de l'expérience de contrôle n'est restée sous faisceau que pendant les deux premières heures, à la suite de quoi elle a été déplacée. Or, le signal XANES du sélénium n'y évolue que pendant les deux premières heures de réaction, puis se stabilise. Il est donc probable que la réduction observée ne soit pas électrochimique mais photo-induite. Ce résultat diffère de celui de LIU *et al.* (2008), qui observent la réduction électrochimique complète de Se(IV) en Se(0) en 8 h par un potentiel redox de -400 mV. Quel qu'en soit l'origine, cette réduction n'est pas quantitativement significative par rapport à celle observée en présence de sidérite, ce qui est particulièrement clair quand on compare l'évolution du pic du Se(IV) dans les Figure 18a et b.

Les conditions électrochimiques utilisées dans nos expériences ne permettant pas de réduire directement le Se(IV), la réduction observée en présence de sidérite est donc bien due à la phase solide, ce qui confirme l'évolution de la spéciation observée dans les expériences *ex situ*.

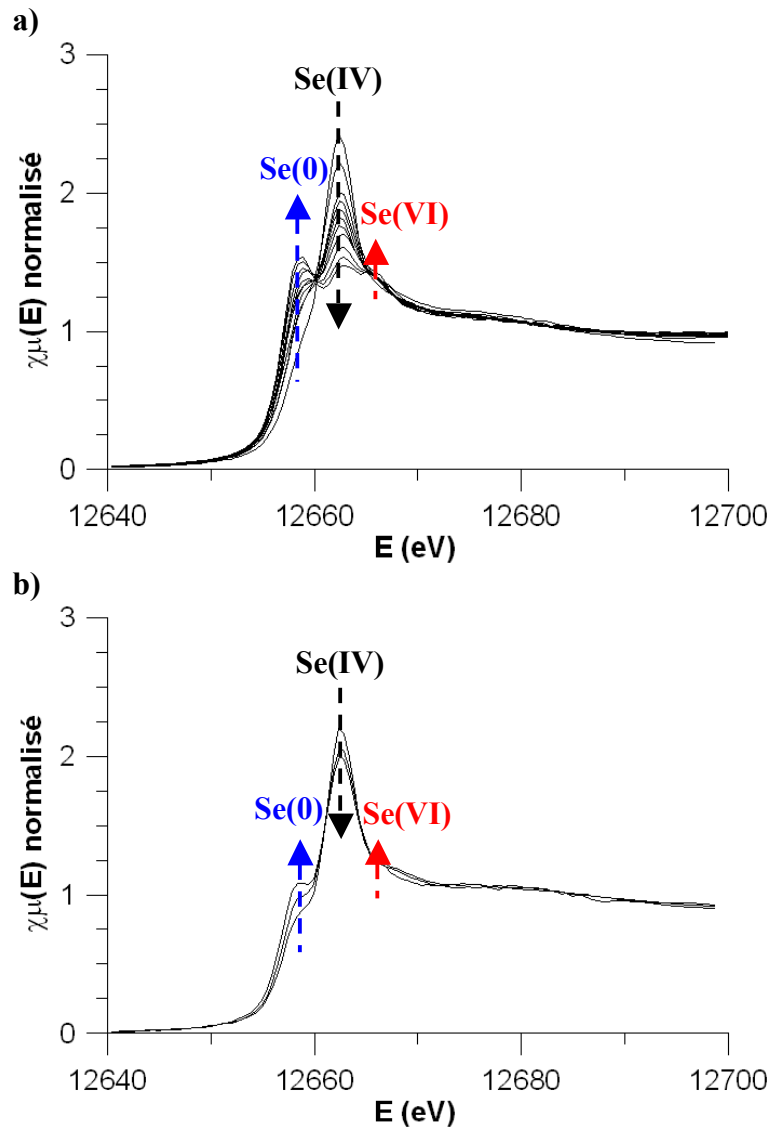


Figure 18 : Spectres XANES normalisés des expériences in situ pour  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Se(IV)$  (a) en présence de sidérite et (b) en absence de sidérite (contrôle). Les mesures ont été réalisées in situ entre  $t = 1 \text{ h}$  et  $18 \text{ h}$  de réaction. Les flèches indiquent le sens d'évolution du signal.

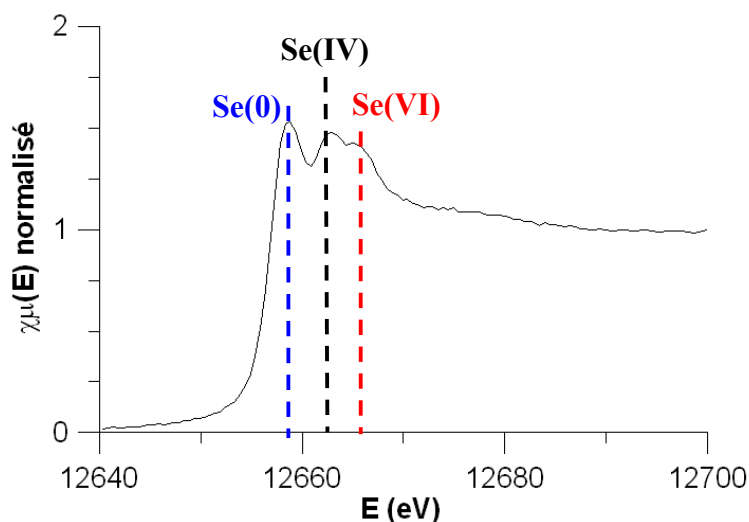


Figure 19 : Spectre XANES normalisé de l'expérience de rétention de Se(IV) par la sidérite in situ après 18 h de réaction.

Comme précédemment, nous avons reconstruit les spectres XANES par combinaison linéaire des spectres des deux références  $\text{Se}^0(\text{f.})$  et  $\text{HSeO}_3^-(\text{aq.})$ , de manière à connaître l'évolution de la proportion de sélénium réduit au cours du temps. Elle est présentée Figure 20, accompagnée de l'évolution de la proportion de sélénium immobilisé par la sidérite dans des conditions similaires (voir figure 11). On observe que la cinétique d'immobilisation et la cinétique de réduction du sélénite sont distinctes. De plus, la quantité de Se(0) augmente régulièrement avec le temps de réaction. Mais à temps donné, la quantité de Se(0) *in situ* est moindre que celle observée *ex situ* (Tableau 9). Pour comprendre cette différence, il faut cependant se souvenir que la spectroscopie d'absorption X moyenne les contributions des différentes espèces de sélénium présentes (solide, solution...). De ce fait, si on suppose que le sélénium présent en solution est sous forme d'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$  et qu'une fraction seulement du sélénium immobilisé est réduit au début de la réaction, on peut rendre compte de la différence entre les fractions de sélénium réduits mesurées *in situ* (sur l'ensemble solide et solution) et *ex situ* (sur le solide uniquement).

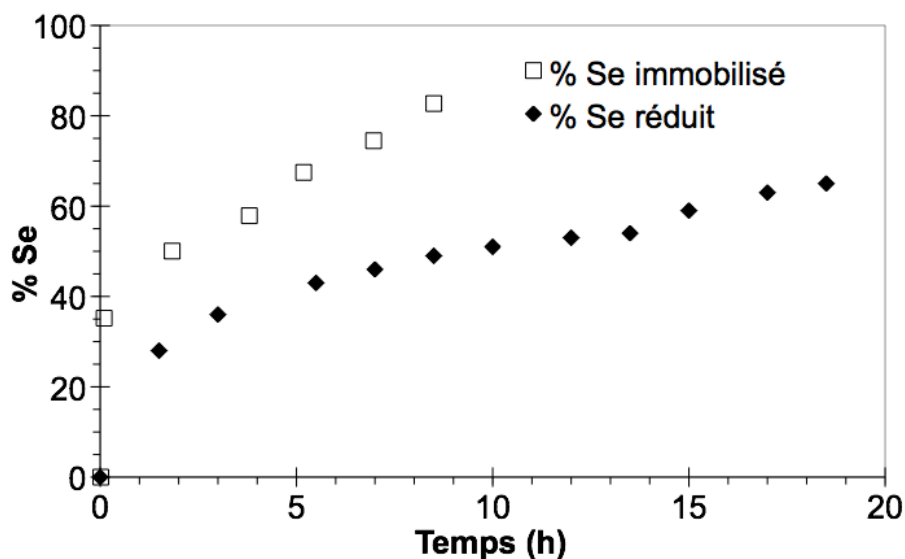


Figure 20 : Pourcentage de sélénium réduit in situ en présence de sidérite en fonction du temps pour  $Se_t = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Se(IV)$  dans une suspension de sidérite (voir Tableau 10), accompagné du pourcentage de sélénium immobilisé en présence de sidérite pour  $Se_t = 7,4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (voir figure 11).

Tableau 10 : Pourcentage de  $Se_t$  réduit in situ au cours du temps.

$t$ (h)	% Se(IV)	% Se(0)	R (%)
1,5	72	28	0,2
3,0	64	36	0,3
5,5	57	43	0,5
7,0	54	46	0,4
8,5	51	49	0,4
10,0	49	51	0,5
12,0	47	53	0,5
13,5	46	54	0,8
15,0	41	59	0,6
17,0	37	63	0,6
18,5	35	65	0,7

L'ensemble de ces résultats met en évidence que l'ion sélénite est tout d'abord immobilisé à la surface de la sidérite, puis y est réduit avec une cinétique qui dépend de la  $Se_t$ . La réduction est totale mais se produit relativement lentement dans nos conditions expérimentales, sur plusieurs jours. On notera aussi l'absence de produits de degré d'oxydation intermédiaire détectable durant les expériences *in situ*.

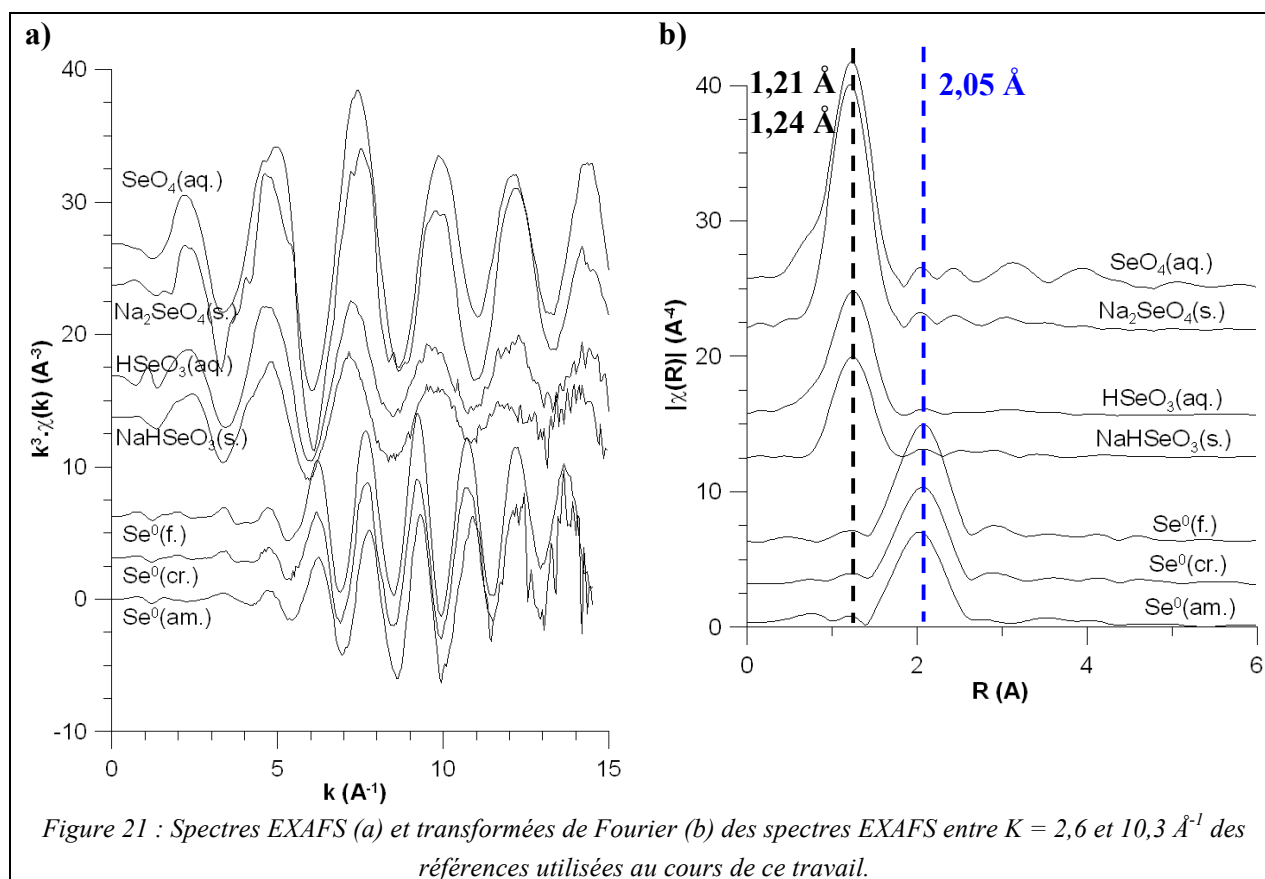
#### 5.4.2. Analyse des spectres EXAFS : caractérisation du produit de réduction

##### 5.4.2.1. Spectres de références

La Figure 21 présente les spectres EXAFS  $\chi(k)$  et les transformées de Fourier (TFs) des références détaillées dans le Tableau 8 (p. 94). Les spectres des deux références de  $Se(IV)$



présentent une unique oscillation amortie, révélant la présence d'une unique couche organisée. Cela est confirmé par la TF de ces deux espèces, qui est dominée par un pic situé à  $R + \Delta R = 1,24 \text{ \AA}$ . Les TFs des deux références de Se(VI) sont dominées par un pic unique, qui est, lui, situé à  $R + \Delta R = 1,21 \text{ \AA}$ . Une modélisation en deux étapes du signal EXAFS de ces composés a été effectuée à l'aide du logiciel Artemis. La première étape consiste en une simulation du premier pic de la TF du signal  $k \cdot \chi(k)$  par une couche unique d'oxygène. La pondération en  $k$  du spectre  $\chi(k)$  permet de déterminer un facteur de déphasage  $\Delta E$  entre le seuil du spectre réel et la fonction théorique utilisée. Dans un deuxième temps, le spectre est simulé avec une pondération en  $k^3 \cdot \chi(k)$ , ce qui permet d'exalter l'amplitude du spectre à plus grand nombre d'onde  $k$  et par conséquent d'obtenir une meilleure précision sur les distances interatomiques obtenues par simulation. Ces modélisations montrent que le pic à  $R + \Delta R = 1,24 \text{ \AA}$  de la TF de  $\text{HSeO}_3^- (\text{aq.})$  correspond à trois atomes d'oxygènes situés à  $R = 1,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$  de l'atome de sélénium et celui à  $R + \Delta R = 1,21 \text{ \AA}$  de la TF de  $\text{SeO}_4^{2-} (\text{aq.})$  correspond à quatre atomes d'oxygène situé à  $R = 1,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$  de l'atome de sélénium. La différence de nombre de voisins permet d'expliquer la différence d'amplitude de ces pics. D'autre part, le signal des trois échantillons de  $\text{Se}^0$  est dominé par un pic unique à  $R + \Delta R = 2,05 \text{ \AA}$ , qui correspond à deux atomes de sélénium situés respectivement à  $R = 2,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$  dans le  $\text{Se}^0 (\text{am.})$  et à  $2,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$  dans le  $\text{Se}^0 (\text{cr.})$  et le  $\text{Se}^0 (\text{f.})$ . On note la présence d'une seconde contribution très faible à  $R + \Delta R = 2,9 \text{ \AA}$  qui n'est présente que sur le signal de  $\text{Se}^0 (\text{f.})$ . Une modélisation acceptable de ces spectres est obtenue en utilisant comme référence la structure du sélénium élémentaire trigonal ( $\zeta\text{-Se}^0$ ), ou sélénium gris, dont la maille élémentaire est présentée Figure 22. Le  $\zeta\text{-Se}^0$  se présente sous la forme de chaînes d'atomes de sélénium liées entre elles par des liaisons de Van der Waals. Dans cette structure, la deuxième distance la plus courte ( $3,467 \text{ \AA}$ ) correspond à une distance entre deux chaînes distinctes. Cela explique pourquoi le facteur de Debye-Waller  $\sigma^2$  correspondant à sa contribution est inhabituellement élevé par rapport à celui de la première couche.



On notera donc qu'il est très difficile de préciser l'état de cristallinité du  $\text{Se}^0$  exclusivement à partir de mesures EXAFS.

Tableau 11 : Paramètres de modélisation des spectres  $k^3 \cdot \chi(k)$  des références mesurées au cours de ce travail, entre  $R = 1$  et  $4 \text{ \AA}$ . Les valeurs entre crochet correspondent à une diffusion multiple Se-O-O-Se.

Composé	$N \times \text{type d'atome}$	$R \text{ (\AA)}$	$\sigma^2 \text{ (\AA}^{-2}\text{)}$	$R \text{ (\%)}$	$\Delta E \text{ (eV)}$
$\text{HSeO}_3^-(\text{aq.})$	$3,0 \pm 0,3 \times \text{O}$	$1,68 \pm 0,02$ [ $3,1 \pm 0,1$ ]	$0,004$ $0,031$	1,8	$7,7 \pm 1,4$
$\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq.})$	$4,0 \pm 0,3 \times \text{O}$	$1,65 \pm 0,02$ [ $3,08 \pm 0,04$ ]	$0,002$ $0,009$	0,9	$7,9 \pm 1,3$
$\text{Se}^0(\text{f.})$	$2,0 \pm 0,1 \times \text{Se}$ $4,8 \pm 1,3 \times \text{Se}$ $1,6 \pm 0,5 \times \text{Se}$	$2,38 \pm 0,02$ $3,40 \pm 0,02$ $3,71 \pm 0,02$	$0,004$ $0,024$ $0,012$	0,3	$7,0 \pm 1,6$
$\text{Se}^0(\text{cr.})$	$2,0 \pm 0,1 \times \text{Se}$ $3,4 \pm 1,7 \times \text{Se}$ $1,7 \pm 0,8 \times \text{Se}$	$2,38 \pm 0,02$ $3,40 \pm 0,04$ $3,70 \pm 0,03$	$0,005$ $0,024$ $0,014$	0,8	$7,0 \pm 1,1$
$\text{Se}^0(\text{am.})$	$1,7 \pm 0,1 \times \text{Se}$ $0,9 \pm 0,6 \times \text{Se}$ $0,4 \pm 0,1 \times \text{Se}$	$2,36 \pm 0,02$ $3,47 \pm 0,04$ $3,70 \pm 0,02$	$0,004$ $0,011$ $0,004$	0,7	$7,0 \pm 1,5$

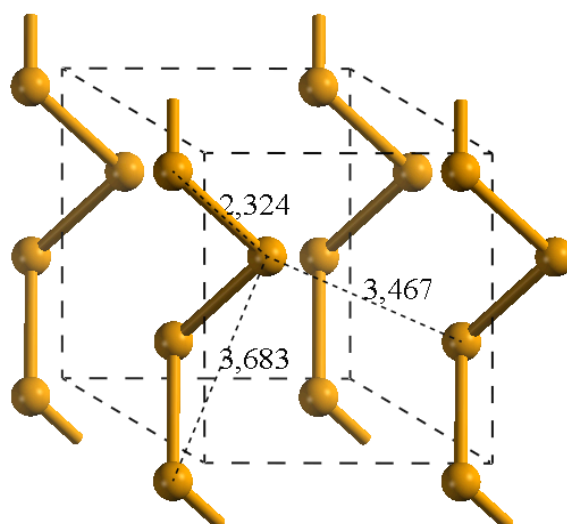
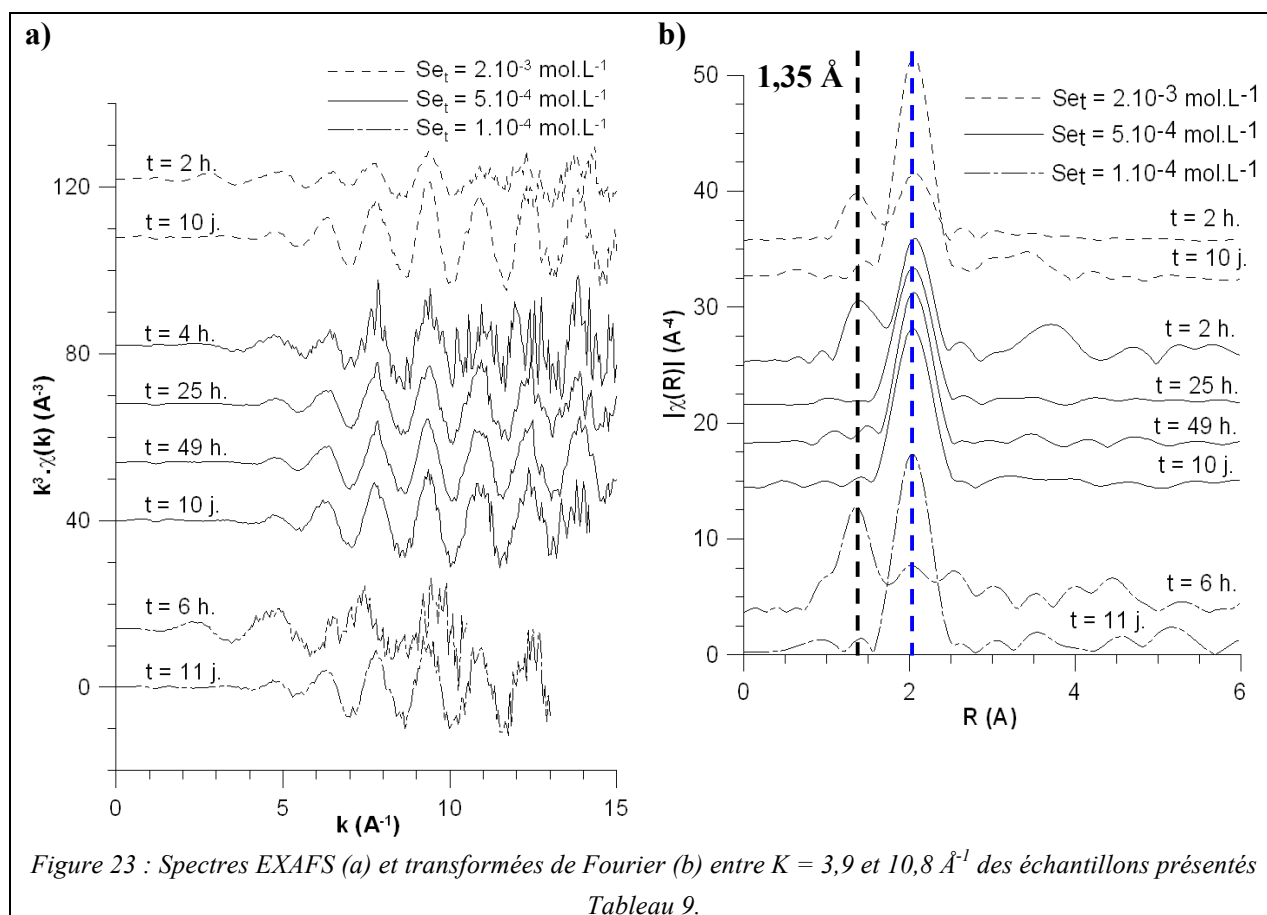


Figure 22 : Maille primitive du  $\zeta$ -Se<sup>0</sup>. Les longs pointillés noirs indiquent les limites de la maille ; les pointillés courts, les trois premières distances interatomiques.

#### 5.4.2.2. Echantillons issus des expériences de rétention et des blancs

La Figure 23 présente les TFs des signaux EXAFS des échantillons de sélénite préparés *ex situ* (Tableau 9). A temps court, quel que soit Se<sub>t</sub>, les TFs présentent deux pics situés respectivement à  $R + \Delta R = 1,35 \text{ \AA}$  et  $2,05 \text{ \AA}$ . L'analyse du signal XANES de ces mêmes échantillons avait mis en évidence la coexistence de Se(IV) et de Se(0). Le pic situé à  $2,05 \text{ \AA}$  coïncide avec celui observé dans les références de Se<sup>0</sup>. Par contre, celui situé à  $1,35 \text{ \AA}$  est situé à une distance significativement plus longue que le pic des premiers voisins oxygène de la référence de sélénite aqueux. Cela semble pouvoir être cohérent avec l'idée d'un ion SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> adsorbé à la surface de la sidérite, les liaisons entre les oxygènes et le sélénium étant plus longues à cause de la formation de liaisons Fe-O avec les atomes de fer de la surface. A temps long, le signal n'est composé que de l'unique contribution à  $2,05 \text{ \AA}$ , en accord avec la réduction totale du sélénite mise en évidence par XANES. A première vue, il semble que ce signal soit composé aussi d'une faible contribution vers  $\approx 3,0 \text{ \AA}$  comparable à celle de la référence Se<sup>0</sup>(cr.) ; cela pourrait indiquer que le solide formé est cristallin.



On peut enfin remarquer que les TF pour des temps de réaction longs ( $t > 10 \text{ j}$ ) diffèrent sensiblement entre elles en fonction de  $Se_t$ , avec notamment l'apparition d'un pic situé à  $R + \Delta R \approx 3,3 \text{ \AA}$  dont l'amplitude augmente avec  $Se_t$  (Figure 24). Cette contribution n'a toutefois pu être clairement identifiée.

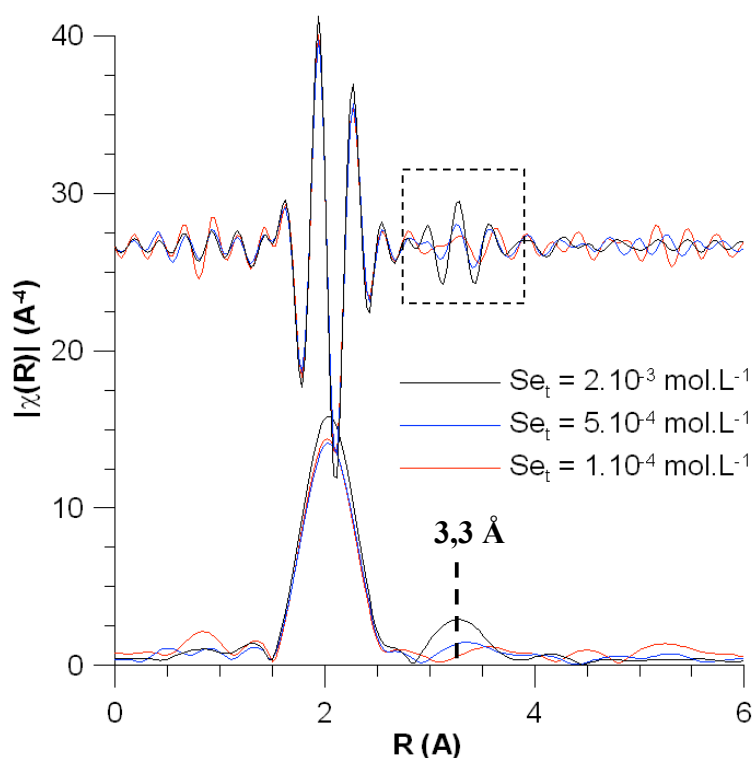


Figure 24 : Evolution de la partie imaginaire (en haut) et de l'amplitude (en bas) de la transformée de Fourier entre  $k = 3,9$  et  $11,8 \text{ \AA}^{-1}$  du signal EXAFS du produit de réduction de  $\text{Se(IV)}$  par la sidérite en fonction de  $\text{Se}_t$ .

Il est suggéré dans le chapitre précédent (6.1, p. 50) que le produit de réduction final du sélénium en présence de sidérite pouvait être soit le sélénium trigonal  $\zeta\text{-Se}^0$ , soit la ferrosélite  $\text{FeSe}_2$ . Dans ces deux composés, les atomes premiers voisins du sélénium sont situés à  $R \approx 2,3 \text{ \AA}$ , mais ils correspondent respectivement à des atomes de sélénium dans  $\text{Se}^0$  et à des atomes de fer dans  $\text{FeSe}_2$ . Il n'est donc pas possible de discriminer le sélénium trigonal de la ferrosélite sur la base des distances apparentes ; une connaissance plus exacte de la valeur de la distance réelle est nécessaire, nécessitant de simuler le signal EXAFS. Le spectre EXAFS de l'échantillon  $\text{Se}_t = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $t = 10$  jours, qui est le moins bruité, a été simulé d'abord. Le spectre a été modélisé en supposant une première sphère correspondant soit à celle du  $\text{Se}^0$  trigonal, soit à celle du  $\text{FeSe}_2$  (ferrosélite). La Figure 25 présente le signal EXAFS du produit de réduction ainsi que les signaux simulés à partir de ces deux structures, accompagnés du signal résiduel (la différence entre le signal simulé et le signal expérimental). On constate ainsi un désaccord flagrant à  $k < 8 \text{ \AA}^{-1}$  entre le spectre expérimental et un modèle supposant une sphère de coordination faite de fer. Le produit de réduction ne peut donc pas être un composé  $\text{Fe}_x\text{Se}_y$ , il s'agit probablement de  $\text{Se}^0$ , ce que nous allons maintenant montrer.

Tableau 12 : Paramètres de modélisation du spectre  $k^3 \cdot \chi(k)$  du produit de réduction  $Se_t = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 10 \text{ j.}$

Structure modèle	N x type d'atome	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	R (%)	$\Delta E$ (eV)
$\zeta\text{-Se}^0$	2 x Se	2,35	0,002	0,4	7,6
FeSe <sub>2</sub> (ferrosélite)	3 x Fe	2,39	0,0002	2,2	- 0,4

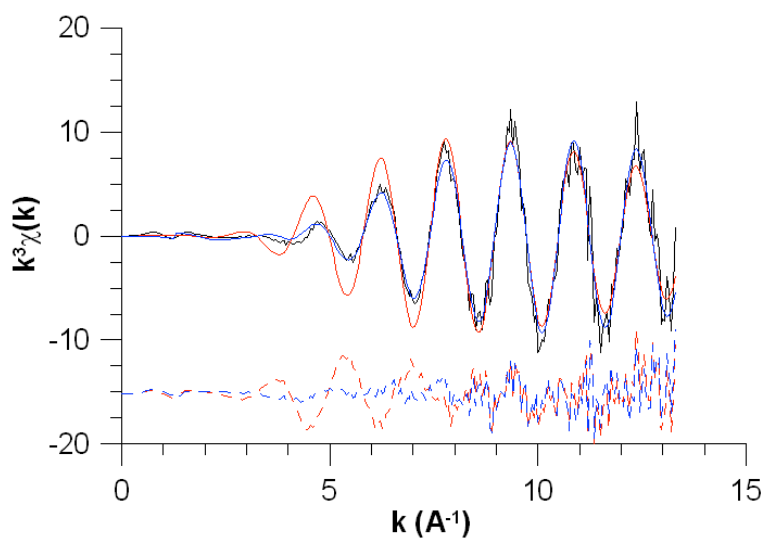


Figure 25 : Signal EXAFS du produit de réduction et ajustements des données. Noir : produit de réduction. Rouge : ajustement avec FeSe<sub>2</sub>. Bleu : Ajustement avec Se<sup>0</sup>. Pointillés : signaux résiduels. Le Tableau 12 récapitule les paramètres d'ajustement correspondant à ces courbes.

Les paramètres des meilleures simulations de ces données EXAFS que nous avons réalisé sont indiqués dans le Tableau 13. Les propriétés spectrales et structurales de la première sphère de coordination (distance Se-Se, qualité des ajustements) sont dans tous les cas en meilleur accord avec le Se<sup>0</sup>(am.) qu'avec les Se<sup>0</sup>(f.) et Se<sup>0</sup>(cr.).

Tableau 13 : Paramètres de modélisation des spectres  $k^3 \chi(k)$  du produit de réduction de l'ion sélénite en présence de sidérite à temps long.

Composé	$N \times$ type d'atome	$d$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	R (%)	$\Delta E$ (eV)
$Se_t = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , $t = 10 \text{ j.}$	$2,0 \pm 0,1 \times Se$	$2,35 \pm 0,02$	0,002	0,5	$7,7 \pm 0,8$
	$1,0 \pm 0,3 \times Se$	$3,40 \pm 0,02$	0,007		
	$1,9 \pm 0,4 \times Se$	$3,68 \pm 0,02$	0,007		
$Se_t = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , $t = 10 \text{ j.}$	$2,0 \pm 0,1 \times Se$	$2,35 \pm 0,02$	0,003	0,4	$6,5 \pm 0,9$
	$1,1 \pm 0,6 \times Se$	$3,39 \pm 0,03$	0,011		
	$1,9 \pm 0,6 \times Se$	$3,65 \pm 0,02$	0,010		
$Se_t = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , $t = 11 \text{ j.}$	$2,0 \pm 0,1 \times Se$	$2,35 \pm 0,02$	0,002	0,1	$6,0 \pm 1,2$
	$0,8 \pm 0,9 \times Se$	$3,22 \pm 0,07$	0,014		
	$1,7 \pm 0,9 \times Se$	$3,71 \pm 0,03$	0,012		

La connaissance de l'environnement du sélénium totalement réduit permet d'imposer des contraintes sur la modélisation des spectres des échantillons à temps courts. On suppose, comme le laisse suggérer le spectre XANES de ces échantillons, qu'ils sont constitués de sélénium réduit et de sélénite. Les contributions respectives de ces deux espèces au signal sont déterminées par le rapport  $Se(IV)/Se(0)$  de ces échantillons, rapport qui avait été déterminé par modélisation des données XANES par combinaisons linéaires de références. Cependant, pour des raisons de statistique de comptage, seuls les spectres des échantillons de  $Se_t = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à temps court sont exploitables, le spectre pour l'échantillon à plus basse concentration étant trop bruité. Contrairement à ce qui était attendu, nous n'avons pas pu ajuster le pic à  $R + \Delta R = 1,35 \text{ Å}$  avec une couche d'oxygène. La fréquence est pratiquement correcte, mais l'enveloppe du signal n'évolue pas de la même manière dans nos échantillons et pour une contribution d'oxygène. De plus, le pic à  $3,6 \text{ Å}$  ne peut être simulé de cette manière. Il est nécessaire de faire appel à la présence d'atomes supplémentaires dans l'environnement du sélénium.

En conclusion, les spectres EXAFS du sélénium réduit sont en bon accord avec la formation de  $\zeta\text{-Se}^0$  mal cristallisé et il a démontré qu'il ne peut s'agir de  $FeSe_2$ . De plus, l'état de transition constitué du sélénite immobilisé par la sidérite a été observé mais sa structure n'a pu être déterminée.

### 5.5. Rétention de l'ion sélénate par la sidérite

Les études de rétention de l'ion sélénate avaient pour but de mettre en évidence les différences de réactivité des deux oxyanions du sélénium vis-à-vis de la sidérite. Pour cela, des expériences de chimie des solutions couplées à une caractérisation des produits de réaction par spectroscopie d'absorption des rayons X *ex situ* ont été réalisées, en procédant de la même manière que pour la rétention de l'ion sélénite.

Le Tableau 14 présente les paramètres chimiques des suspensions de sidérite ayant réagi avec  $Se(VI)$ . Les valeurs de  $[Se]_{aq}$  ne semblent pas suivre d'évolution logique au court du temps, contrairement à  $[Fe]_{aq}$ , qui diminue progressivement. Nous n'avons actuellement

aucune hypothèse permettant d'expliquer cette fluctuation temporelle. Il pourrait s'agir d'un artefact expérimental et demanderait la réalisation d'expériences complémentaires, ce que nous n'avons pu faire par manque de temps.

Dans tous les cas, quelque soit  $Se_t$ , seule une fraction du sélénium total introduit est immobilisée par la phase solide.

Tableau 14 : Données expérimentales de rétention du  $Se(VI)$

$Se_t$ (mol.L <sup>-1</sup> )	t (h)	pH	Eh (mV/ENH)	[Fe] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[Se] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	% $Se_t$ retenu
$1,0.10^{-3}$	5 <sup>a</sup>	7,7	24	$2,11.10^{-5}$	$5,95.10^{-4}$	41
	144 <sup>c</sup>	7,7	-152	$5,07.10^{-5}$	$5,83.10^{-4}$	44
	2 <sup>b</sup>	7,4	-89	$3,83.10^{-5}$	$6,62.10^{-4}$	34
	24 <sup>b</sup>	7,5	-89	$3,60.10^{-5}$	$7,16.10^{-4}$	28
	48 <sup>b</sup>	7,6	-104	$2,55.10^{-5}$	$7,41.10^{-4}$	26
$1,0.10^{-4}$	4 <sup>b</sup>	7,3	-83	$3,02.10^{-5}$	$7,41.10^{-5}$	26
	24 <sup>b</sup>	7,5	-89	$2,61.10^{-5}$	$7,31.10^{-5}$	26
	48 <sup>b</sup>	7,6	-125	$2,44.10^{-5}$	$7,31.10^{-5}$	27

<sup>a, b, c</sup> respectivement cycles S1, S2 et E.

Durant les acquisitions sur synchrotron des échantillons préparés *ex situ*, une photo-réduction rapide de  $Se(VI)$  a été observée se produisant en phase solide, en dépit de l'utilisation d'un cryostat. L'évolution du signal XANES a été suivi en fonction de la durée d'acquisition des échantillons  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 24 \text{ h}$  (Figure 26a) et  $Se_t = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 4 \text{ h}$  (Figure 26b). Au cours des acquisitions, l'amplitude du pic correspondant au  $Se(VI)$  diminue alors que celles des pics de  $Se(IV)$  et de  $Se(0)$  augmentent. Une photo-réduction du sélénate se produit donc sous faisceau de rayons X. La comparaison des Figure 26a et b met en évidence que cette photo-réduction est d'autant plus rapide que la  $Se_t$  est faible. La comparaison des Figure 26a et c montre que la cinétique de la réduction est aussi dépendante du flux et/ou de la température de l'échantillon durant la mesure, sans qu'il soit possible de préciser les importances respectives de ces deux paramètres. Nous avons déjà mis en évidence une photo-réduction du sélénate sous faisceau (voir Figure 15 p. 95), qui était cependant beaucoup plus lente. La différence notable de cinétique de réduction semble donc indiquer que la photo-réduction de  $Se(VI)$  est fortement accélérée en présence de sidérite. Il est important de noter que l'existence d'une telle photo-réduction de  $Se(VI)$  en présence de fer n'est, à notre connaissance, pas mentionnée dans la littérature à ce jour.



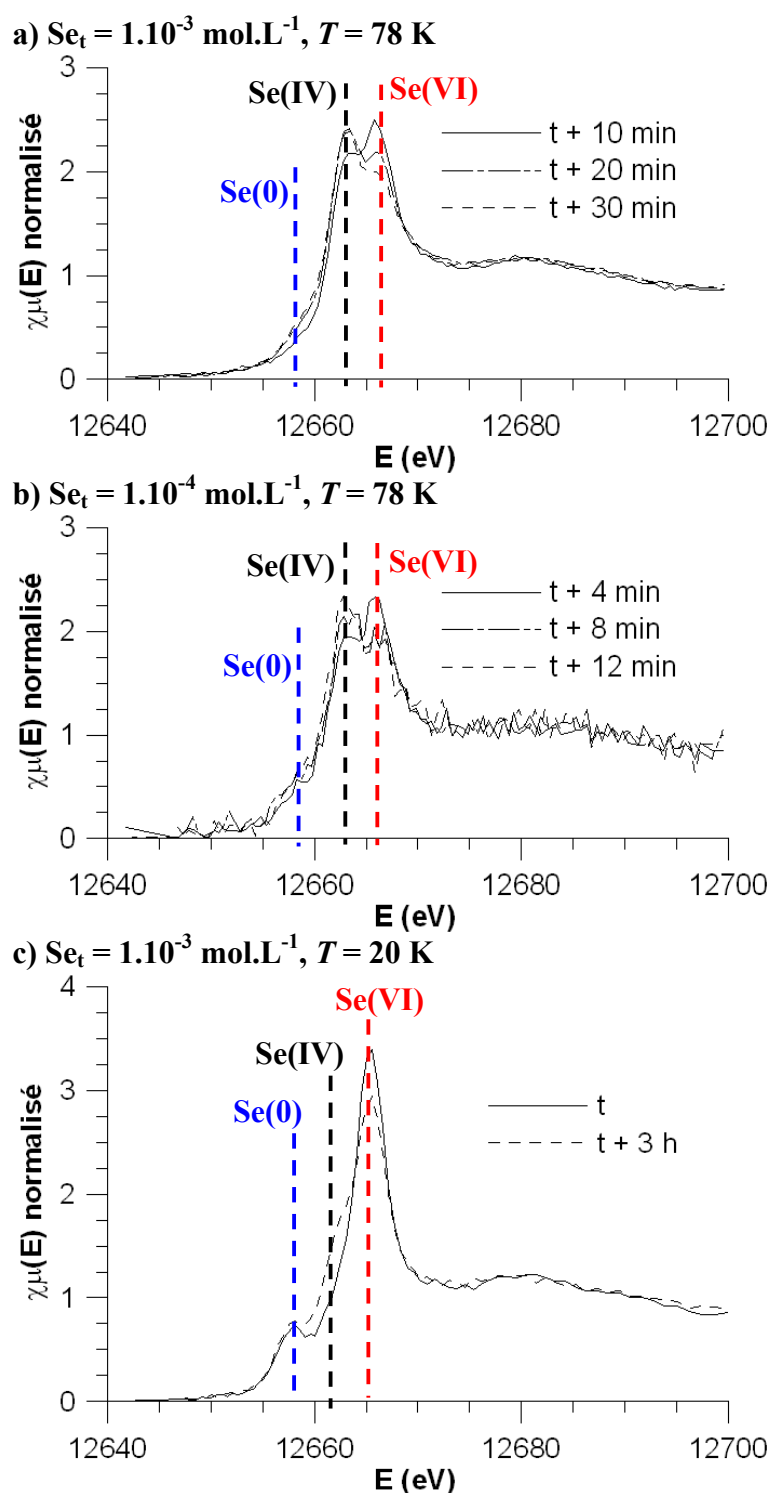


Figure 26 : Evolution du signal XANES normalisé en fonction de la durée d'exposition au faisceau, de la concentration initiale de sélénate et de la température d'acquisition.

La Figure 27 présente les spectres XANES normalisés des échantillons de Se(VI) immobilisés sur la sidérite (Tableau 14). Les spectres des échantillons à  $\text{Se}_t = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , ainsi que celui de l'échantillon à  $\text{Se}_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 5 \text{ h}$  ont été enregistrés sur des durées d'acquisition longues ( $> 45 \text{ min}$ ) et ont été fortement affectés par la photo-réduction ; il n'est

donc pas possible de discuter leurs caractéristiques spectrales. En comparaison, les spectres des échantillons à  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 3 \text{ h}$  à  $t = 48 \text{ h}$  ont été acquis le plus rapidement possible ( $t < 10 \text{ min}$ ) et sont donc moins affectés par la photo-réduction. Ces spectres présentent deux pics correspondants à  $Se(VI)$  et  $Se(IV)$ . Même après 48 h de réaction, on n'observe aucun épaulement pouvant correspondre à la formation de  $Se(\leq 0)$ . Si une telle réduction se produit, elle est donc très lente ou limitée à une fraction seulement du sélénium adsorbé. Cela semble confirmé par le signal de l'échantillon  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 144 \text{ h}$  (présenté aussi Figure 26c) qui semble avoir peu souffert de photo-réduction malgré la durée d'acquisition. Il est constitué d'un pic majoritaire de  $Se(VI)$  et d'un faible épaulement pouvant correspondre au  $Se(\leq 0)$ . La différence de cinétique de photo-réduction observée entre ce dernier échantillon et les précédents est probablement liée à la différence de nature des faisceaux utilisés, cet échantillon étant le seul mesuré sur la ligne de lumière BM29. En effet, le faisceau était focalisé sur la ligne de lumière SAMBA, mais pas sur BM29. La focalisation permet d'obtenir des flux de rayons X beaucoup plus élevés, ce qui peut, d'une part accélérer la photo-réduction et, d'autre part peut être à l'origine d'un échauffement local très important de l'échantillon. Or, les échantillons étaient par ailleurs moins bien refroidis dans les expériences réalisées sur SAMBA (cryostat  $N_2$ ) que sur BM29 (cryostat He). Ces deux paramètres pourraient expliquer les différences observées.

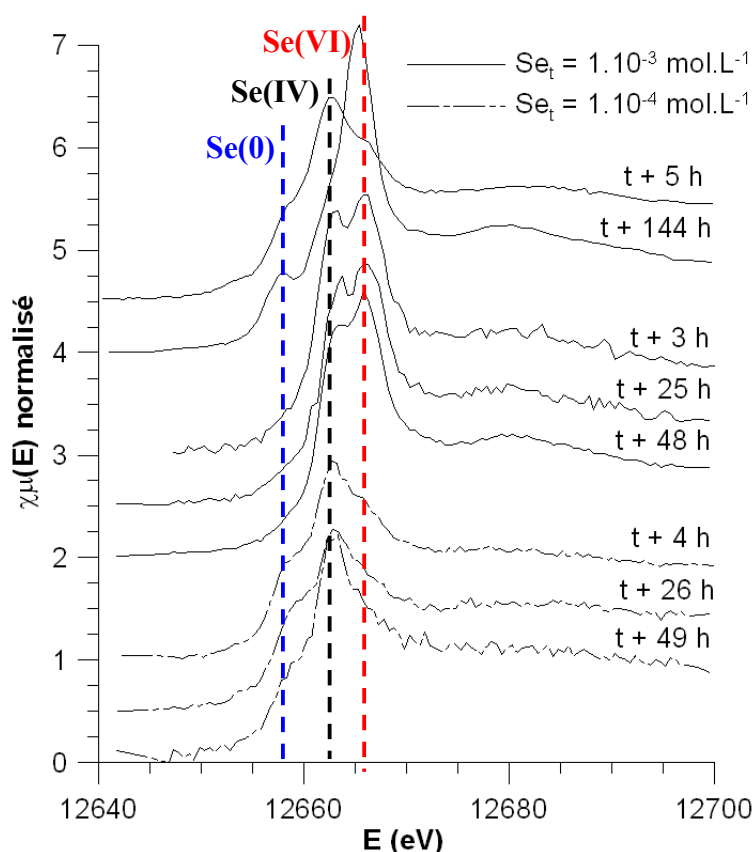
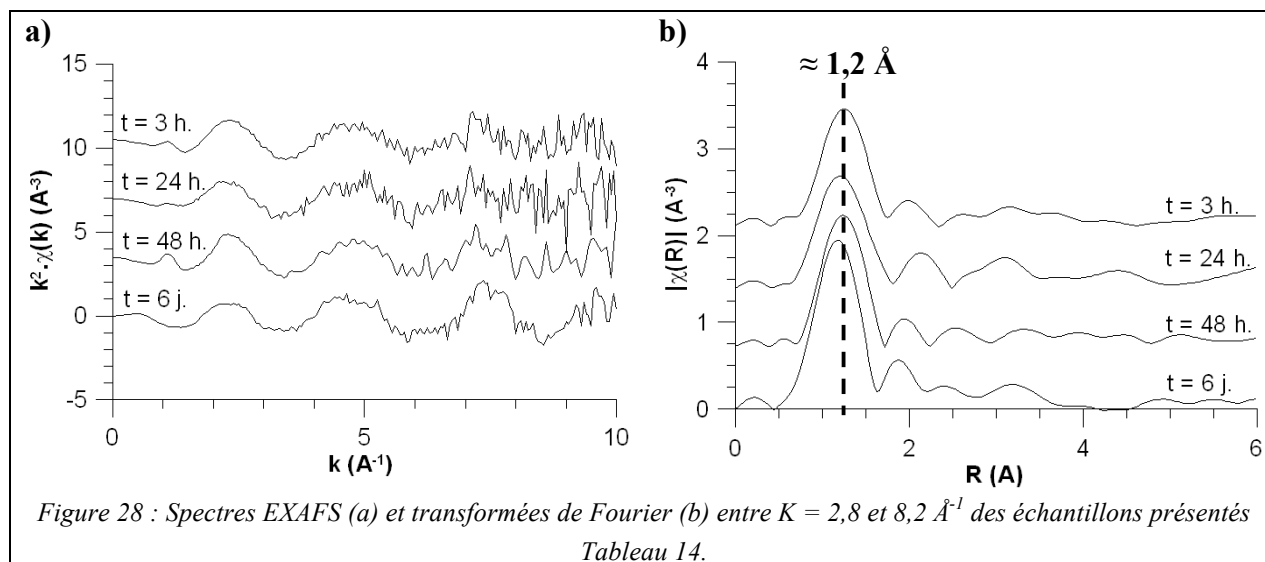


Figure 27 : Spectres XANES normalisés des échantillons de  $Se(VI)$  pour différents temps de réaction.

Les spectres EXAFS obtenus pour les échantillons de sélénate sont généralement très bruités en raison de la faible quantité de sélénium immobilisé sur la sidérite. La Figure 29a ne présente donc que les spectres EXAFS correspondant aux échantillons les plus concentrés,

pour  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , sur lesquels il est difficile de visualiser une évolution temporelle. Les TFs de ces spectres sont présentés Figure 29b et sont dominés par un pic situé à  $R + \Delta R \approx 1,2 \text{ \AA}$ , qui peut correspondre aux premiers voisins oxygène du sélénium dans les ions  $SeO_3^{2-}$  ou  $SeO_4^{2-}$ . Le faible rapport signal/bruit rend futile toute tentative de quantification des distances et nombres de voisins.



En conclusion, lorsque le sélénium est sous forme d'ion sélénate après six jours de réaction, le sélénium immobilisé par la sidérite est toujours majoritairement présent sous forme de Se(VI) immobilisé par la phase solide, ainsi qu'une faible proportion sous forme de Se(IV). Nous n'avons pu clairement mettre en évidence de réduction en dessous d'un degré d'oxydation de (IV).

### 5.6. Précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate

Afin de compléter cette étude, des expériences de précipitation de sidérite en présence de sélénite ou de sélénate aqueux ont été réalisées, afin de visualiser l'effet d'un écart à l'équilibre de solubilité de la sidérite sur le mécanisme de rétention de ces anions. Les paramètres chimiques des expériences de coprécipitation entre le Fe(II) et Se(IV) ou Se(VI) sont présentés dans le Tableau 15. Après 72 h de réaction, le sélénium a été immobilisé quantitativement dans la phase solide. On observe cependant que la valeur de  $[Se]_{aq}$  est plus basse d'un ordre de grandeur dans l'expérience mettant en jeu du Se(IV) que dans celle mettant en jeu du Se(VI). La Figure 29 présente les spectres XANES de ces deux échantillons après 72 h de réaction. Dans les deux cas, le spectre est composé d'un pic situé vers 12658 eV correspondant au  $Se(\leq 0)$  et d'un épaulement situé à 12662 eV, signature du Se(IV). Un ajustement par combinaison linéaire des signaux des références  $Se^0(f.)$  et  $HSeO_3^-(aq.)$  suggère qu'il s'agirait, dans ces deux échantillons, d'un mélange composé de 85 % de Se(0) et de 15 % de Se(IV).

Tableau 15 : Paramètres expérimentaux des expériences de précipitation de sidérite en présence de Se(IV) ou de Se(VI). (D.O. : degré d'oxydation).

Se <sub>t</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	D.O. Se <sub>i</sub>	t (h)	pH	Eh (mV/ENH)	[Fe] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[Se] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	% Se <sub>t</sub> retenu	% Se(IV)	% Se(0)	R (%)
1,0.10 <sup>-3</sup>	IV	0	-	-	1,65.10 <sup>-1</sup>	1,00.10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
		72	7,5	-39	1,76.10 <sup>-5</sup>	4,91.10 <sup>-6</sup>	100	15	85	0,4
	VI	0	-	-	1,65.10 <sup>-1</sup>	1,00.10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
		72	7,4	-13	1,18.10 <sup>-5</sup>	6,69.10 <sup>-5</sup>	100	15	85	0,4

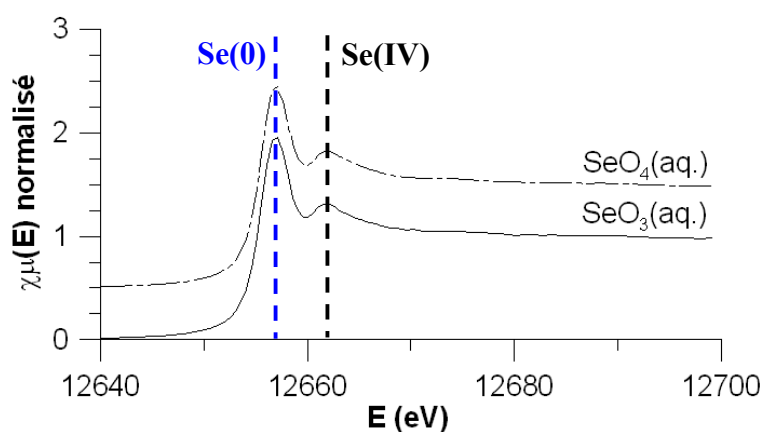


Figure 29 : Spectres XANES normalisés des échantillons de coprécipitation après 72 h de réaction.

La Figure 30 présente les spectres EXAFS de ces échantillons. Ces spectres sont superposables, comme c'est le cas des spectres XANES. Le spectre de l'échantillon de Se(IV) est moins bruité que celui de Se(VI), car il est obtenu par sommation de trois acquisitions alors que celui du Se(VI) correspond à une acquisition unique.

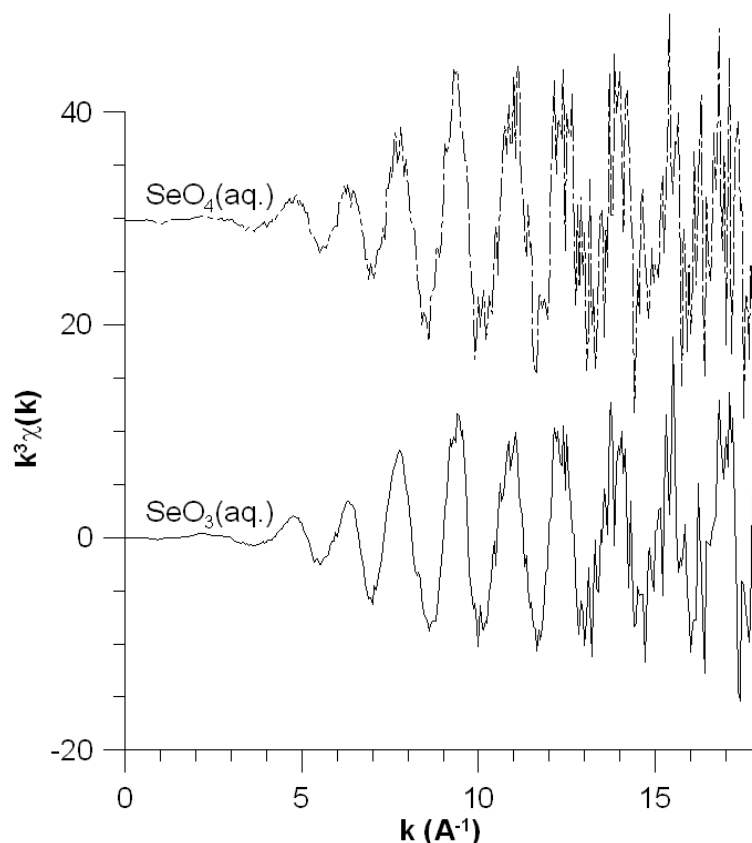


Figure 30 : Spectres EXAFS des échantillons de coprécipitation après 72h de réaction.

Puisque les deux spectres EXAFS sont superposables, seule la TF du signal EXAFS de l'échantillon de Se(IV), le moins bruité, est présenté dans la Figure 31. Le signal est constitué d'un pic principal à  $R + \Delta R = 2,05 \text{ \AA}$  et de pics secondaires situés respectivement à  $1,29 \text{ \AA}$ ,  $1,65 \text{ \AA}$ ,  $3,31 \text{ \AA}$  et  $4,16 \text{ \AA}$ . Par comparaison avec le spectre de la référence  $\text{HSeO}_3^-(\text{aq.})$ , il semble qu'on puisse attribuer le pic situé à  $R + \Delta R = 1,29 \text{ \AA}$  à des oxygènes premiers voisins, ce qui confirmerait la présence de Se(IV) dans l'échantillon, en accord avec l'état d'oxydation de l'échantillon mesuré par XANES. Le pic situé à  $2,05 \text{ \AA}$  peut, quant à lui, être attribué à un premier voisin sélénium dans le sélénium élémentaire.

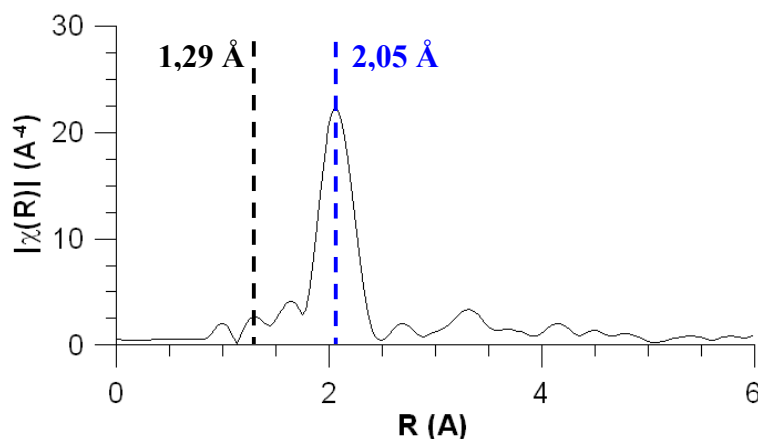


Figure 31 : Transformée de Fourier entre  $K = 2,6$  et  $16,4 \text{ \AA}^{-1}$  du signal EXAFS de l'échantillon de coprécipitation en présence de Se(IV), après 72 h de réaction.

Le signal peut être modélisé à l'aide du mélange de deux environnements, ceux du Se(IV) et du Se élémentaire. Les proportions du mélange sont de 16 % de Se(IV) et 87 % de Se(0) environ, en bon accord avec ce qui avait été obtenu par modélisation du signal XANES. Le meilleur modèle obtenu est présenté Tableau 16. On notera que les paramètres structuraux sont proches de ceux obtenus lors de la modélisation du produit de réduction de Se(IV) par la sidérite (cf. Tableau 13 p. 106).

Tableau 16 : Paramètres de modélisation du signal  $k^3 \cdot \chi(k)$  du produit de la réaction de coprécipitation, 72 h après le début de la réaction

$X^a$	$N$ x type d'atome	$R$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	$\Delta E$ (eV)	R (%)
$0,16 \pm 0,01$	3 x O	$1,71 \pm 0,04$	0,001(3)	$16,4 \pm 5,9$	2,0
$0,87 \pm 0,02$	2 x Se	$2,35 \pm 0,02$	0,001(6)	$7,3 \pm 1,6$	
	1 x Se	$3,40 \pm 0,03$	0,005(8)		
	2 x Se	$3,67 \pm 0,02$	0,006(5)		

<sup>a</sup> proportion relative de chaque espèce dans le modèle de fit

La TF présentée Figure 31 est très proche de celle du produit de réduction de Se(IV) en présence de sidérite (cf. Figure 24 p. 105), bien que cette dernière ne présente ni le pic à  $1,29 \text{ Å}$ , ni celui à  $3,31 \text{ Å}$ . Il pourrait donc s'agir de  $\zeta\text{-Se}^0$  mal cristallisé.

Lors de la coprécipitation de  $\text{Se}_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de Se(IV) ou de Se(VI) avec la sidérite, une réduction partielle est donc observée. Le produit final, identique dans les deux cas, contiendrait environ 85 % de  $\zeta\text{-Se}^0$  et 15 % de Se(IV) incorporé à la phase solide. Ce résultat a toutefois été obtenu après une durée de réaction fixe de 72 h et est en réalité susceptible d'évoluer au cours du temps, comme cela a été observé dans les expériences de rétention. Des expériences complémentaires seraient nécessaire afin de le confirmer.

## 6. Discussion

### 6.1. Devenir à long terme de Se(IV) en présence de sidérite

Une réduction partielle de  $Se_t = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans une suspension de  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de sidérite après 24 h de réaction a été mise en évidence par SCHEINOST & CHARLET (2008) et SCHEINOST *et al.* (2009). Ces résultats sont en accord qualitatif ceux présentés dans ce travail. Le fait que la quantité de Se(IV) réduit après 24 h soit plus élevée dans ce travail est cohérent, puisqu'un rapport solide/solution plus élevé a été utilisé. SCHEINOST & CHARLET (2008) et SCHEINOST *et al.* (2009) ont caractérisé leurs échantillons alors que la réduction du sélénium n'était pas encore complète. Nous avons montré que pour des temps de réaction plus longs, le Se(IV) introduit est totalement réduit en présence de sidérite et nos résultats de XAS et de MEB semblent cohérents avec la précipitation de  $\zeta\text{-Se}^0$  plus ou moins bien cristallisé, sous forme de baguettes de taille micrométriques. La solubilité du  $\zeta\text{-Se}^0$  est très faible : la concentration de sélénium à l'équilibre avec une telle phase est typiquement inférieure à  $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH neutre. La vitesse d'immobilisation et de réduction du sélénite augmentant avec la diminution de  $Se_t$ , ce résultat semble extrapolable à des conditions de concentrations à l'échelle des traces. Du point de vue géochimique, la présence de sidérite dans l'environnement aurait donc pour conséquences l'immobilisation du Se(IV) sous une forme très insoluble et donc très peu mobile.

Une modélisation thermodynamique de l'immobilisation de l'ion sélénite par la sidérite a été entreprise à partir des résultats des expériences *ex situ* présentés dans le Tableau 9 (p. 96). Un jeu de paramètres chimique initiaux et finaux représentatif des états initiaux et finaux dans ces études a été déterminé, puis PHREEQC a été utilisé afin de les reproduire, en utilisant les deux *extremum* de  $[Se_t]$  ( $2.10^{-3}$  et  $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les résultats de cette modélisation sont présentés Tableau 17 ; les simulations sont notées de II à V, en fonction du nombre d'équilibres de solubilité imposés dans la modélisation. Dans la simulation II, dans laquelle seuls les équilibres initiaux vis-à-vis de  $P_{CO_2}$  et de la sidérite sont imposés, la solution est sursaturée par rapport à toutes les phases solide sélectionnées. Lorsqu'un équilibre vis-à-vis de  $\zeta\text{-Se}^0$  (III) est fixé, on ne voit aucune amélioration des conditions par rapport à la modélisation II ; il est nécessaire de fixer aussi l'équilibre vis-à-vis de la goethite (IV) afin d'observer une diminution du potentiel redox et de  $[Se]_{aq}$ , qui sont alors en bon accord avec les conditions finales. Cependant, la suspension est toujours sursaturée par rapport à la ferrosélite,  $[Fe]_{aq}$  est trop élevé car identique à la quantité introduite et Eh est trop faible. Si on impose en plus un équilibre avec  $FeSe_2$  (V), tous les paramètres sont en bon accord avec l'état final. Dans ces conditions il n'est plus nécessaire d'imposer d'équilibre avec la sidérite (IV') ; tous les paramètres sont fixes, notamment la concentration de Fe(II) qui est imposée par  $FeSe_2$  et  $I_{SO}(\text{sidérite}) = -0,16$ . C'est la limite de ce modèle, puisque dans le système réel que nous souhaitons modéliser, la sidérite est en grande quantité devant celle de sélénium.

Tableau 17 : Simulation de l'équilibre thermodynamique d'immobilisation de l'ion sélénite par la sidérite. Les simulations sont indiquées de II à V en fonction du nombre d'équilibres fixés.

	Expérience		Simulation				
	Etat initial	Etat final	II	III	IV	V	IV'
pH	7,7	7,9	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Eh (mV/ENH)	≈ -200	< 30	120 – 135	195 – 220	-175 – -180	-110	-110
[Fe] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	2.10 <sup>-5</sup>	< 1.10 <sup>-5</sup>	9.10 <sup>-5</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup> – 2,6.10 <sup>-4</sup>	9.10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-6</sup>	6.10 <sup>-6</sup>
[Se] <sub>aq</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	1.10 <sup>-4</sup> – 2.10 <sup>-3</sup>	< 1.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-4</sup> – 2.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup> – 8.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-8</sup>	7.10 <sup>-11</sup>	7.10 <sup>-11</sup>
P <sub>CO2</sub>	0,1	0,1	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*
I <sub>so</sub> (sidérite)	1	O	1*	1*	1*	1*	-0,16
I <sub>so</sub> (ζ-Se <sup>0</sup> )	N	O	6,29 – 6,50	1*	1*	1*	1*
I <sub>so</sub> (goethite)	N	X	6,03 – 6,31	7,33 – 7,68	1*	1*	1*
I <sub>so</sub> (ferroselite)	N	X	4,99 – 4,86	-8,19 – -8,89	4,47	1*	1*
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	N	N	18,27 – 22,72	20,60 – 25,44	-68,06	-54,18	-54,18
Ferrihydrite	N	X	1,87 – 2,14	3,17 – 3,51	-3,17	-3,17	-3,17
FeSeO <sub>3</sub>	N	N	0,79 – 2,09	0,70 – 2,08	-24,63	-21,16	-21,16

O : solide présent en quantité inconnue ; X : pouvant être présent ; N absent.

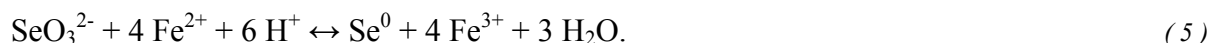
\* solution imposée à l'équilibre avec l'espèce indiquée.



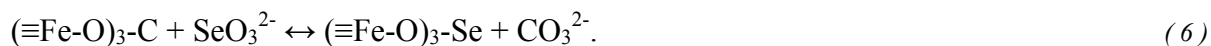
En conséquence et bien que les modèles V (et IV') représentent mieux l'équilibre atteint dans nos expériences, le modèle IV est considéré comme le modèle de référence pour les études à long terme. Cela implique que la rétention de sélénite par la sidérite provoquerait la précipitation de  $\zeta\text{-Se}^0$ , de goethite et, dans une moindre mesure, de  $\text{FeSe}_2$  tant que les concentrations de  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  et de  $[\text{Se}]_{\text{aq}}$  le permettent, ainsi que la dissolution progressive de la sidérite. Ce résultat de modélisation confirme nos observations expérimentales montrant un produit de réduction majoritairement constitué de  $\zeta\text{-Se}^0$ .

## 6.2. Proposition de mécanisme de la réaction entre le sélénite et la sidérite

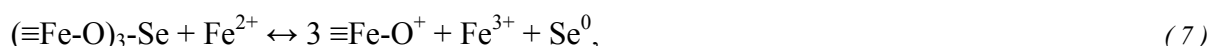
En se basant sur les études déjà publiées ainsi que sur les résultats expérimentaux présentés ici, un mécanisme réactionnel de la rétention-réduction de l'ion sélénite en présence de sidérite en équilibre thermodynamique avec la solution aqueuse est proposé. L'ion sélénite n'est pas réduit en solution homogène pour des concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  à l'équilibre thermodynamique avec la sidérite. En effet, une telle réduction nécessite l'intervention de quatre ions  $\text{Fe}^{2+}$ , suivant l'équation-bilan



Puisque aucun composé de sélénium de degré d'oxydation formel compris entre 0 et IV n'est connu à ce jour, nous supposons que la réduction doit s'effectuer en plusieurs étapes géométriquement très proches, BASOLO & PEARSON (1961) ayant démontré que les réactions redox élémentaires sont limitées à un transfert maximal de deux électrons. Il faudrait donc que l'ion sélénite puisse être lié (presque) simultanément à quatre ions  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui est statistiquement peu probable en solution, mais beaucoup plus probable lorsque l'ion est immobilisé à la surface de la sidérite ; la réduction y sera donc d'autant plus probable que l'ion sélénite effectuera un nombre élevé de liaisons avec des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la surface. De plus, les interactions entre la surface et les espèces de sélénium pourraient permettre de stabiliser, au moins pendant un certain laps de temps, des espèces ayant des degrés d'oxydation intermédiaires qui seraient instables en solution. Or, les groupements carbonates en surface sont liés à un nombre important d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de surface et il a été montré que de tels sites sont responsables de la rétention du sélénite par la calcite (COWAN *et al.* 1990). Par analogie, nous proposons que l'immobilisation des ions sélénite s'effectue majoritairement par substitution des sites de carbonates de la surface, suivant la réaction



Dans ces conditions, chaque ion  $\text{SeO}_3^{2-}$  est directement lié à trois ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la surface – d'où la notation  $(\equiv\text{Fe-O})_3\text{-Se}$  adoptée ici. La réduction du  $\text{Se(IV)}$  en  $\text{Se}^0$  pourrait alors se produire directement sur le site, suivant la réaction



qui conduit à l'oxydation locale des  $\text{Fe}^{2+}$  de la surface. Nous n'avons pas de preuve expérimentale d'une telle réduction, car nos échantillons de sidérite sont des poudres polycristallines très réactives et toute trace de  $\text{Fe(III)}$  détectée à leur surface ne pourrait être attribuée sans ambiguïté à la réaction redox avec les ions sélénite. Cependant, une telle

oxydation de surface a été mise en évidence par XPS lors de la réduction des ions uranyles par des surfaces de sidérite préparée par électrochimie (ITHURBIDE *et al.*, 2009) et il est donc probable que cela soit aussi le cas ici.

Lors de la dissolution de la sidérite en présence d'oxygène, les produits d'oxydation de la sidérite (principalement la ferrihydrite) s'accumulent sur les sites de défauts de surface (DUCKWORTH & MARTIN, 2004), qui sont les sites les plus réactifs. Ceci pourrait conduire à l'inactivation des sites de surface, hypothèse qu'il est nécessaire de vérifier.

La quantité maximale de sélénite (ou de sélénate) pouvant être adsorbée (en absence de réduction) à la surface de la sidérite peut être estimée de la manière suivante. Les études de rétention du sélénite ont été réalisées avec des suspensions de sidérite à  $75 \text{ g.L}^{-1}$  pour une surface spécifique de la sidérite de l'ordre de  $2,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , soit une quantité de surface de l'ordre de  $210 \text{ m}^2.\text{L}^{-1}$ . On posera, pour simplifier, que la surface de nos échantillons est exclusivement formée de plans d'indices  $\langle 10\text{-}14 \rangle$ . On rappellera que la surface  $(10\text{-}14)$  correspond à une surface de croissance de la calcite (REEDER & GRAMS, 1987). C'est aussi un plan de clivage parfait de la sidérite et il possède la densité de sites anioniques de surface la plus élevée, soit  $6.10^{18} \text{ sites/m}^2$ . La densité de recouvrement maximale, correspondant au cas où tous les sites de carbonate de surface sont occupés par des ions  $\text{SeO}_3^{2-}$ , est de  $1.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ . La capacité maximale d'adsorption  $Q_{\text{max}}$  dans nos suspensions est alors  $Q_{\text{max}} = 2,1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette quantité ne constitue qu'une estimation grossière de la valeur expérimentale, car on ne tient par compte de la structure réelle de la surface et notamment de la densité de défauts (ce qui a tendance à augmenter la densité moyenne de sites de surfaces) ou de sa texturation et de sa rugosité, la surface n'étant probablement pas constituée exclusivement de plans  $(10\text{-}14)$ . Toutefois,  $Q_{\text{max}}$  est d'un ordre de grandeur plus faible que la quantité maximale de sélénite ayant été effectivement réduite ( $\approx 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans ce travail. Ce résultat pourrait indiquer que les sites de surface ne sont pas inactivés par la réaction de réduction, ce qui peut sembler surprenant. Il faut cependant rappeler que pour les valeurs de  $\text{Se}_t$  les plus élevées, la réaction de réduction s'accompagne d'un changement de couleur de la suspension, pouvant indiquer la formation d'(hydr)oxydes de fer(III) (sans doute de la ferrihydrite) ; de même, le  $\text{Se}(\leq 0)$  n'est pas présent sous forme d'atomes isolés mais forme des particules de tailles nano- à micrométrique. L'accumulation discrète du Fe(III) et du sélénium réduit pourrait alors avoir pour conséquence de libérer les sites de réaction et de "nettoyer" la surface, régénérant la capacité de réduction. Une autre hypothèse serait que la réaction continuerait de se produire soit sur la surface oxydée, soit à la surface des particules de  $\text{Se}(0)$  *via* des transferts électroniques ayant lieu au sein de la couche de produits d'oxydation, comme observés par exemple à la surface des hydroxydes de fer (III) par SILVESTER *et al.*, 2005. Les propriétés de conduction électronique de la sidérite pourraient alors avoir une grande importance dans l'évolution à long terme d'un tel système.

### 6.3. Devenir à long terme de $\text{Se(VI)}$ en présence de sidérite

Le  $\text{Se(VI)}$  se comporte de façon notablement différente du  $\text{Se(IV)}$  et son devenir varie selon qu'il est adsorbé sur la sidérite stable ou qu'il coprécipite avec le solide. Dans ce travail, il a été montré qu'en présence de sidérite à l'équilibre de solubilité, le  $\text{Se(VI)}$  est faiblement immobilisé par la sidérite et n'est pas réduit. Ce résultat semble cohérent avec les travaux de BRUGGEMAN *et al.* (2002), dans lesquels le sélénate est faiblement immobilisé et n'est pas réduit en présence de  $\text{FeS}_2$ . Dans le cadre d'un modèle qualitatif de complexation de surface,

le Se(VI) adsorbé en substitution sur un site de carbonate de surface ne peut former de liaisons qu'avec un nombre de voisins  $\text{Fe}^{2+}$  strictement inférieur à six même au niveau des marches et des coins. Cela limite les réactions de réduction du Se(VI) à la formation d'espèces de sélénium de degré d'oxydation  $> +\text{I}$ , ce qui est cohérent avec l'observation de la formation d'une faible quantité de Se(IV) lors de l'adsorption du Se(VI).

L'absence de réduction du Se(VI) en  $\text{Se}^0$  est en désaccord avec la modélisation thermodynamique. Elle met en évidence la présence d'une barrière d'activation importante pour la réduction de l'ion sélénate. Il serait donc nécessaire de réaliser des études cinétiques à long terme pour pouvoir trancher sur ce point ; l'influence de la température, notamment, devrait être évaluée.

Lorsque le sélénate coprécipite avec la sidérite, il est quantitativement immobilisé et partiellement réduit. Pour expliquer cette différence de réactivité on peut considérer que la réduction du Se(VI) nécessite la formation d'un plus grand nombre de liaisons directes avec des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de surface que celle de Se(IV). Or, comme nous l'avons présenté au chapitre précédent (p. 62) REEDER *et al.* (1994) ont mis en évidence que l'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  coprécipitant avec la calcite est incorporé à la structure cristalline en substitution des groupements carbonate. Dans le cas de la sidérite, une telle substitution résulterait formation d'un nombre plus important de liaisons entre les atomes d'oxygène du sélénate et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de l'environnement qu'en surface, permettant alors la réduction de Se(VI) à Se(0). De plus, en régime de coprécipitation, la concentration locale de  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée, favorisant d'autant plus les réactions de réduction par rapport au cas de l'adsorption, dans lequel  $[\text{Fe}]_{\text{aq}}$  est limité par l'équilibre de solubilité de la sidérite.

## 7. Conclusion et perspectives

La réactivité des oxyanions du sélénium en présence de sidérite dépend fortement du degré d'oxydation du sélénium. Lorsqu'il est sous forme d'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$  et en présence de sidérite proche de l'équilibre de solubilité, il est quantitativement immobilisé puis quantitativement réduit avec deux cinétiques distinctes caractéristiques de deux étapes réactionnelles. L'immobilisation se produit par adsorption et la réduction à lieu en surface de la sidérite. Lorsque la sidérite précipite dans un milieu contenant du Se(IV), la réduction est toutefois partielle dans le laps de temps des expériences réalisées dans ce travail. Si le sélénium est sous forme d'ion  $\text{SeO}_4^{2-}$ , il est faiblement immobilisé et n'est pas réduit en présence d'une surface de sidérite pour les durées expérimentales mises en oeuvre. Cependant, lorsque la sidérite précipite dans un milieu contenant du Se(VI), celui-ci est totalement immobilisé et partiellement réduit sous forme de  $\text{Se}(\leq 0)$ .

Dans les stockages de déchets nucléaires, SEBY *et al.* (1998) ont montré que le sélénium devrait se trouver majoritairement sous forme d'ion sélénite. Dans un tel cas, il devrait donc être quantitativement immobilisé sous forme de  $\zeta\text{-Se}^0$  et, peut-être, de  $\text{FeSe}_2$ , conduisant à une concentration en solution résiduelle de l'ordre de  $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ . La contribution du sélénium au terme source serait alors probablement beaucoup plus faible que ce qui était envisagé jusqu'ici. Cependant, les résultats de rétention du sélénate par la sidérite présentés ici confirment l'importance de la prise en compte des ions sélénate dans les études de sûreté des stockages de déchets nucléaires, comme souligné par BEAUWENS *et al.* (2005). Ces derniers ont en effet mis en évidence par électromigration la grande mobilité de l'ion sélénate dans les argilites de Boom (roche-hôte de référence en Belgique). Des études chimiques plus poussées, en particulier cinétique, de l'interaction entre le Se(VI) et les solides pouvant potentiellement le réduire devrait donc être réalisée afin de pouvoir garantir la pérennité des stockages de déchets nucléaires dans le cas du sélénium.

Bien que le devenir à long terme de l'ion sélénite soit maintenant déterminé, le mécanisme précis de cette réaction reste hypothétique, en particulier à cause de l'absence de détection d'un intermédiaire réactionnel par spectroscopie EXAFS. Ceci est notamment dû au fait que cette spectroscopie ne permet d'obtenir qu'un environnement moyen du sélénium dans l'échantillon ; le spectre de l'état intermédiaire est dominé par le Se(VI) et le  $\text{Se}(\leq 0)$ , ce qui suggère que le(s) intermédiaire(s) de réaction a(ont) probablement une durée de vie courte. Il serait cependant intéressant et nécessaire d'étudier expérimentalement cet état de transition à l'aide d'autres techniques. Par exemple, la spectroscopie Raman a été utilisée par WIJNJA & SCHULTHESS (2000) pour identifier la forme sous laquelle l'ion sélénate est immobilisé sur les surfaces (hydr)oxydes de fer et d'aluminium et pourrait permettre, le cas échéant, d'identifier sous quelle forme le Se est transitoirement adsorbé à la surface de la sidérite.

Il est aussi possible d'étudier les différentes espèces de transition pouvant se former sur la surface à l'aide d'une modélisation *ab initio*, à l'échelle des électrons ; une telle modélisation permettrait aussi de mieux comprendre les propriétés électroniques de la sidérite, qui sont encore mal connues à ce jour. C'est l'objet du chapitre suivant.



**CHAPITRE 3 : APPORTS DE LA MODÉLISATION AB INITIO  
À LA COMPRÉHENSION D'UN SYSTÈME COMPLEXE :  
RÉTENTION D'UN ION À L'INTERFACE  
SOLIDE-SOLUTION**



## 1. Introduction

Le cœur de l'interaction entre l'ion sélénite et la sidérite est la réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface de la sidérite, comme cela a été mis en évidence dans le chapitre précédent. Durant cette réaction, le sélénium change de spéciation, passant de la forme ion sélénite Se(IV) au sélénium élémentaire Se(0). Le bilan global de la réaction nécessite donc le transfert de quatre électrons de la sidérite vers l'ion sélénite adsorbé sur sa surface. Or, le transfert simultané de ces quatre électrons nécessite la formation transitoire d'un complexe  $[\text{Fe}_4\text{-SeO}_3]^{6+}$ , dont la probabilité de formation à basse concentration de  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  semble très faible, même en surface. Il n'est donc pas illogique de postuler l'existence d'un état de transition dans lequel le sélénium aurait un degré d'oxydation intermédiaire entre Se(IV) et Se(0). Un tel état de transition n'a cependant pas été observé durant les expériences réalisées au cours de ce travail. Afin d'apporter un autre éclairage sur ce problème, nous avons choisi d'étudier l'interaction entre l'ion sélénite et la sidérite à l'aide de la modélisation *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le choix d'une modélisation *ab initio* (en anglais : first principles) est dicté par la nécessité de pouvoir décrire les transferts électroniques dans le système. Dans les modélisations *ab initio*, toutes les forces agissant au sein du système sont décrites comme résultant des interactions coulombiennes entre charges ponctuelles, électrons ou noyaux atomiques ; les électrons n'étant correctement décrits qu'à l'échelle quantique, la modélisation *ab initio* repose sur les *premiers principes* de la physique quantique, tels que déterminés (dans notre cas) par l'équation de Schrödinger. L'objectif est de résoudre cette équation dans des systèmes contenant un grand nombre d'électrons, cas pour lesquels il n'existe pas de solution analytique. La modélisation *ab initio* recouvre une large catégorie de modèles différents : Hartree-Fock, DFT, interaction de configuration, Monte-Carlo quantique... Au lecteur intéressé par une introduction générale, on conseillera la lecture de JENSEN, 2007. La modélisation *ab initio* basée sur DFT est actuellement un domaine en plein essor. Ceci est dû aux succès que ce modèle a pu rencontrer dans la description de systèmes aussi variés que des gaz, des liquides, des molécules, des solides ioniques et des métaux (par exemple KOHN, 1999 ; DELLEY, 2006).

L'objectif de ce travail est de prévoir, à l'aide de la DFT, la géométrie et l'énergie de cohésion du complexe de sélénite le plus stable se formant à la surface de la sidérite. Un grand nombre de propriétés interviennent dans ce problème : propriétés physico-chimiques de la sidérite, structures et énergies de ses surfaces, effets des défauts, effets de l'hydratation. On peut par exemple envisager de réaliser la modélisation de la formation d'un complexe de sélénite hydraté à la surface de la sidérite par dynamique moléculaire *ab initio*, mais ceci est une tâche difficile compte tenu des moyens de calcul disponibles aujourd'hui. De plus, chacun des sous-systèmes composant la structure globale (solide, surface, solution, molécules...) doit au préalable être étudié séparément afin de connaître la précision de l'outil de modélisation et le type de résultats pouvant être obtenus. Une comparaison approfondie entre modélisation et expérience nécessiterait, outre les données énergétiques, les propriétés entropiques de tous ces systèmes. Chacun de ces thèmes est en soi un sujet de recherche actuel et nous n'avons pas pu, dans le cadre de cette thèse, étudier l'intégralité de ces propriétés. Ce travail est donc une



étude prospective, qui a pour objectif de préciser les études envisageables dans chacun de ces axes de recherche, qui pourront être développées par la suite.

Cette partie est structurée de la manière suivante. Dans les sections 2 et 3, la théorie de la DFT et la théorie électronique des solides sont brièvement présentées. Puis, dans la section 4, nous décrivons la pratique de la DFT selon un fil conducteur qui relie le lancement d'un calcul à l'interprétation des résultats. La 5<sup>ème</sup> section décrit le code de calcul utilisé ainsi que les principaux choix de calcul effectués. Cette présentation générale incluant les sections 2 à 5, loin d'être exhaustive, est au contraire très orientée vers l'application que nous en faisons dans le reste de ce chapitre et elle est rédigée comme une introduction, plus particulièrement à l'attention du lecteur chimiste non spécialiste de l'*ab initio*. Dans une 6<sup>ème</sup> section, l'accent est mis sur deux points précis de théorie, l'un relatif à la symétrie, l'autre aux propriétés des bandes métalliques qui seront au cœur de l'interprétation des résultats qui suivent. Dans la section 7, l'adéquation de l'outil de calcul pour la modélisation de la structure électronique de la sidérite est vérifié et cet outil est utilisé pour comprendre plus en profondeur les propriétés de la sidérite. Les résultats obtenus sont ensuite étendus dans la section 8 à la modélisation d'autres carbonates, notamment la magnésite  $\text{MgCO}_3$  et les carbonates de métaux de transition  $\text{MCO}_3$ , avec  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$  afin de valider les résultats originaux présentés dans le paragraphe précédent. Il est ainsi montré que la magnésite est un bon simulant structural de la sidérite. La 9<sup>ème</sup> section est dédiée aux calculs de surfaces parfaites de sidérite et de magnésite. Enfin, dans une 10<sup>ème</sup> et dernière section, la rétention de  $\text{O}_2$  sur les surfaces parfaite (10-14) de magnésite et de sidérite, puis de  $\text{H}_2\text{O}$  et de l'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$  sur la surface parfaite (10-14) de magnésite sont étudiés.

## 2. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans toute cette section, nous proposons une approche simplifiée à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour plus de détails, il est conseillé de se référer à PARR & YANG (1989)

### 2.1. Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

Considérons un système constitué de particules pouvant être des noyaux ou des électrons. En mécanique quantique, les propriétés observables (positions, vitesses, énergie, moments cinétiques, etc.) d'un tel système sont toutes calculables à partir d'une entité mathématique appelée *fonction d'onde*, notée  $\Psi$  et aussi appelée *l'état quantique* du système. L'énergie  $E$  de ce système est composée de l'énergie cinétique des particules le composant et de la somme des énergies d'interaction (coulombienne ou électrostatique) entre toutes ces particules. Lorsque le système est isolé, cette énergie est constante et on dit que le système est dans un *état stationnaire*. L'*équation de Schrödinger indépendante du temps* ( 1 ) permet de calculer les états stationnaires et les énergies de ces états. Il a été montré que parmi les solutions de cette équation, il en existe une d'énergie minimale, à laquelle est associée l'*état fondamental*.

$$\text{H}.\Psi = \text{E}.\Psi. \quad (1)$$

Parce que le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons, on peut faire l'approximation dite de *Born-Oppenheimer*. Elle revient à dire que l'état quantique des électrons s'ajuste instantanément à la position des noyaux. L'expression de la fonction d'onde globale du système  $\Psi$  est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons  $\Psi_e$  et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\Psi_n$ , soit

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n. \quad (2)$$

On considère de plus que l'extension spatiale de la fonction d'onde des noyaux est suffisamment faible pour que les noyaux soient ponctuels. Puisqu'on ne s'intéresse pas à l'état quantique interne des noyaux, ils n'interviennent dans la détermination de l'état du système qu'à travers leurs positions. La fonction d'onde  $\Psi_e$  décrivant l'état électronique du système est alors déterminée par l'équation (1) dans laquelle la *configuration des noyaux* (l'ensemble des positions de tous les noyaux du système) intervient comme paramètre.

Un *état électronique fondamental* est une solution de (1) associée à l'énergie minimale pour une configuration des noyaux donnée. Dès que l'état électronique est connu, la mécanique quantique permet d'en déduire les forces résultantes qui s'appliquent sur les noyaux. Un *état fondamental du système* correspond à une configuration des noyaux pour laquelle ces forces résultantes sont toutes nulles et à un état électronique fondamental pour cette configuration des noyaux.

## 2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La densité électronique (ou nombre d'électrons par unité de volume) en un point de l'espace  $\mathbf{r} = (x,y,z)$  et notée  $\rho(\mathbf{r})$  est égale à  $|\Psi_e|^2$ , carré du module de la fonction d'onde en ce point. En 1964, HOHENBERG & KOHN ont montré que pour un système non dégénéré dans son état fondamental, il existe une relation bi-univoque entre la densité électronique  $\rho$  et le potentiel extérieur, comme celui imposé par les noyaux sur les électrons. Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental prévue par l'équation de Schrödinger est une *fonctionnelle* de la densité électronique (c'est-à-dire une fonction dont les variables, en nombre infini, sont les valeurs de la densité en tous les points de l'espace), d'où son nom : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien que la DFT soit une théorie mathématiquement exacte, la forme précise que prend la fonctionnelle n'est pas connue. En 1965, KOHN & SHAM ont proposé une approximation de cette fonctionnelle, permettant l'application à des cas pratiques (KOHN, 1999). La méthode Kohn-Sham fait appel à des pseudo-fonctions d'ondes monoélectroniques  $\phi$  (usuellement appelés *orbitales de Kohn-Sham*) dont la somme des densités est égale à la densité électronique :

$$\rho = \sum_i |\phi_i|^2, \quad (3)$$

la somme étant faite sur tous les électrons du système. Dans cette approximation, la fonctionnelle de la densité est composée de plusieurs contributions, qui sont détaillées dans l'Annexe 5 ; la partie dite *fonctionnelle d'échange-corrélation* ( $F_{XC}$ ) regroupe toutes les contributions dont l'expression exacte est inconnue. Comme  $F_{XC}$  ne représente qu'une faible proportion de l'énergie totale du système, il suffit de disposer d'une approximation relativement sommaire de  $F_{XC}$  pour avoir une bonne approximation de l'énergie totale.

La résolution d'un problème de DFT consiste à rechercher la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  qui minimise la fonctionnelle *énergie totale*  $E[\rho]$ . Le principal intérêt de la DFT réside dans la diminution considérable du nombre de variables dans le problème à résoudre par rapport au problème initial représenté par l'équation (1) : l'état fondamental électronique et son énergie sont entièrement déterminés par une fonction de trois variables (la densité  $\rho(x,y,z)$ ) alors que dans le formalisme de Schrödinger de l'équation (1) la fonction d'onde inconnue dépend de  $3N_e$  variables, où  $N_e$  est le nombre d'électrons du système (Kohn, 1999).

### 2.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation, $F_{XC}$

Cette fonctionnelle est une somme de deux parties distinctes. Ce qu'on appelle *interaction d'échange* est un effet quantique lié au principe de Pauli d'indiscernabilité des électrons ; l'énergie d'un système calculée en tenant compte de la possibilité de permutation de tous les électrons du système est plus basse que si l'on n'en tient pas compte et la différence entre les deux solutions est appelée énergie d'échange. La *corrélacion* est liée à la notion d'indépendance entre particules (PARR & YANG, 1989). Si on considère un système de deux particules a et b, la corrélation est la différence entre la fonction d'onde globale  $\Psi(a,b)$ , qui en décrit l'état exact, et le produit  $\Psi(a)\Psi(b)$  des deux fonctions d'ondes monoparticulaires, qui ne décrit de façon exacte l'état des deux particules que si elles sont indépendantes. A la différence entre ces deux fonctions d'ondes du système complet correspond, via l'équation de Schrödinger, une différence d'énergie appelée énergie de corrélation. Lorsqu'il s'agit de particules chargées entre lesquelles s'exerce l'interaction électrostatique, comme les électrons, les particules ne sont jamais indépendantes et l'énergie de corrélation n'est jamais nulle.

De nombreuses formulations de la  $F_{XC}$  ont été proposées au cours du temps. Elles sont généralement basées sur les propriétés du gaz d'électrons libres et s'appuient pour la plupart sur une fonctionnelle intermédiaire appelée densité d'énergie d'échange-corrélation  $e_{XC}$ , qui est définie en chaque point de l'espace et dont l'intégrale sur tout l'espace est égale à l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  de l'ensemble du système

$$E_{XC} = \int e_{XC}(\mathbf{r}).dV. \quad (4)$$

La première formulation de la  $F_{XC}$  a été proposée par KOHN & SHAM (1965) : c'est l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle la valeur de  $e_{XC}$  est déterminée en chaque point de l'espace uniquement par la densité électronique au point considéré, ce que l'on note  $e_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ . La relation  $e_{XC}(\rho)$  utilisée est celle qui conduit à une valeur exacte de l' $E_{XC}$  dans un gaz d'électrons libres de densité uniforme. Des corrections de cette approximation ont été proposées par la suite, amenant notamment à diverses formulations de l'approximation de gradient généralisé (GGA), dans lesquelles  $e_{XC}$  dépend également de la densité électronique dans le voisinage immédiat du point considéré, soit  $e_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ . C'est le cas de la fonctionnelle PBE (PERDEW *et al.* 1996) qui est aujourd'hui l'une des plus utilisées dans les études portant sur le solide, ou encore de la fonctionnelle BLYP (BECKE, 1988 et LEE *et al.*, 1988). Les approximations LDA et GGA sont dites *approximations de champ moyen*, car elles traitent les interactions d'échange et de corrélation comme l'interaction entre la particule considérée et un « bain » constitué de toutes les autres particules supposées dans un état moyen.

Parmi les limites des approximations LDA et GGA, il a été montré que l'absence de prise en compte explicite du spin des électrons était à l'origine d'erreurs importantes pour les systèmes contenant des éléments à couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul. L'approximation dite de la *polarisation de spin* s'est distinguée comme étant une méthode peu exigeante en temps de calcul et améliorant singulièrement les résultats sur ces systèmes. Dans cette approximation, on considère la densité électronique du système comme étant la somme d'une densité électronique de spin *up* et d'une densité électronique de spin *down*. Les électrons de spin up et ceux de spin down constituent alors des particules différentes au sens de Pauli, pouvant par conséquent occuper un même état quantique orbital. Cette approximation a été développée dans le cadre de la LDA, conduisant à la LSDA (VOSKO *et al.*, 1980), puis dans celui de la GGA.

Une autre limite de ces fonctionnelles est constituée par le cas des matériaux dits à corrélations fortes, pour lesquels toutes les approximations de la corrélation par des champs moyens sont insuffisantes. Le cas le plus fréquent est celui de matériaux contenant des éléments dont les niveaux *d* ou *f* sont en couche ouverte. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA (ou GGA<sup>1</sup>) conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux). Ce problème est expliqué par une sous-estimation de la répulsion coulombienne exercée par les électrons de la couche ouverte d'un ion sur les électrons des ions voisins qui sont candidats pour venir compléter cette couche. Parmi les différents modèles ayant pour objectif de corriger ce problème, le modèle de LDA+*U* (ANISIMOV *et al.*, 1991) est l'un des plus simples, nécessitant peu de ressources de calcul supplémentaires et est devenu de ce fait une méthode très utilisée en DFT. Dans cette méthode (dont une explication détaillée peut être trouvée dans COCOCCIONI, 2002), l'hamiltonien LDA est corrigé des erreurs de corrélation électronique en ajoutant une énergie de répulsion coulombienne *U* (telle que définie par HUBBARD, 1963) appliquée spécifiquement aux états trop délocalisés en LDA. En pratique, la version de la DFT+*U* de ANISIMOV *et al.* (1997) est la plus utilisée et elle fait appel à *U* et *J*, respectivement les corrections de répulsion coulombienne effective et d'échange effectif. Lorsque *U* = *J* = 1 eV, la corrélation est équivalente à celle de la LDA simple. La notation  $U_{\text{eff}} = U - J$  avec *J* ≈ 1 eV est souvent utilisée dans la littérature.

Il existe enfin des fonctionnelles *hybrides*, qui mélangent dans la partie d'échange de la fonctionnelle des proportions variables d'échange provenant de la théorie Hartree-Fock (et appelé *échange exact*) et d'échange DFT. C'est ainsi le cas de la *F*<sub>XC</sub> noté B3LYP (BECKE, 1993), qui contient 20 % d'échange exact.

Malgré les bons résultats sur lesquels s'est construit le succès de la DFT au cours des cinquante dernières années, il est impossible d'estimer de manière purement théorique l'erreur

---

<sup>1</sup> Dans la suite de ce paragraphe, LDA peut être systématiquement remplacé par GGA sans que le sens ne soit modifié.

commise en faisant les approximations des  $F_{XC}$ . Une évaluation de cette erreur est donnée par le grand nombre de cas où cette théorie a été utilisée et comparée à l'expérience (par exemple, MEIER, 2003 ; STAROVEROV *et al.*, 2004 ; DELLEY, 2006 ; RILEY & MERZ, 2007).

Dans ce travail, on appellera *DFT classique* la formulation de Kohn-Sham de la DFT, dans l'approximation LSDA ou GGA polarisée en spin.

### 3. Quelques rappels sur la théorie électronique des solides<sup>2</sup>

Pour travailler sur les solides, il est utile de faire appel aux propriétés de périodicité dans l'espace des cristaux parfaits, ou *conditions périodiques*, afin de réduire la taille des calculs. Les orbitales monoélectroniques sont alors calculées dans le cadre de la théorie électronique des solides, la théorie de Bloch. On rappelle qu'un solide parfait est constitué d'un nombre infini de copies d'une maille primitive, mais constitue un unique système du point de vue quantique. De ce fait, toutes les copies d'un même électron dans les différentes mailles sont dans des états différents, à cause du principe d'exclusion de Pauli. Chaque état monoélectronique  $\Psi_{nK}(\mathbf{r})$  peut être écrit sous la forme d'une fonction de Bloch, qui est le produit d'une fonction  $\varphi_{nK}(\mathbf{r})$  périodique de période correspondant à la maille cristalline dans les trois directions de l'espace, et d'une onde plane  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ . L'onde plane est définie par son vecteur d'onde  $K$  associé à un point de la *première zone de Brillouin* (notée ZB, c'est la maille primitive du réseau réciproque). Un outil très utile pour caractériser cette structure électronique est le diagramme de *structure de bandes* dont une illustration est présentée Figure 1. Chaque point du diagramme représente un état quantique, l'axe des abscisses étant une liste de vecteurs d'ondes  $K$  et l'axe des ordonnées est l'énergie associée à cet état quantique. Toutes les fonctions de Bloch qui peuvent se déduire l'une de l'autre par continuité suivant le vecteur d'onde  $K$  forment une bande ; celle-ci est identifiée par l'indice  $n$  qui est un nombre entier (on en compte environ 12 sur la Figure 1). Pour un vecteur  $K$  donné, les bandes sont numérotées par ordre croissant d'énergie, et  $n$  est appelé l'*indice de bande*. Toutes les fonctions  $\varphi_{nK}$  d'une bande donnée (c'est-à-dire, en l'absence de croisements de bandes, à  $n$  fixé), présentent une grande ressemblance. Ainsi une bande est l'équivalent dans les solides d'une orbitale moléculaire dans les molécules. La comparaison va même plus loin : dans le cas d'un état localisé, les fonctions  $\varphi_{nK}$  d'une bande donnée sont équivalentes à un ensemble de copies, dans chaque maille du cristal, de l'orbitale moléculaire qu'on rencontrerait sur l'atome extrait du cristal avec son environnement immédiat. Cependant, par contraste avec un niveau d'énergie dans une molécule, l'énergie d'une bande varie avec  $K$ . La différence entre la valeur minimale et la valeur maximale que prend l'énergie dans une bande s'appelle la *dispersion* de cette bande. La dispersion de la bande est une indication directe de la délocalisation des électrons peuplant cette bande (KITTEL, 2007). Par exemple, les électrons  $1s$  d'un atome de numéro atomique  $Z \geq 2$ , très localisés, donnent naissance à des bandes plates, de dispersion inférieure à 0,1 eV ; à l'inverse, les électrons  $2s$  et  $2p$  du carbone dans le diamant forment des orbitales continues dans tout le solide, *via* la covalence, et la dispersion de ces bandes est de l'ordre de 20 eV. Les états quantiques sont peuplés en chaque point  $K$  selon le principe d'*Aufbau*, c'est-à-dire en commençant par ceux d'énergie la plus basse. En conséquence du principe *Aufbau* et de la parenté entre les orbitales du solide et celles des molécules isolées, les orbitales peuplées ont des indices de bande  $n$  compris entre 1 et une valeur maximale  $n_{\max}$

<sup>2</sup> Pour plus de détails, il est conseillé de se référer à l'ouvrage suivant : KITTEL (2007)

qui est toujours voisine du nombre total d'électrons par maille, à quelques unités près. Par contraste, le nombre de valeurs prises par le vecteur d'onde  $K$  est toujours infini, de même que le nombre total de mailles dans un cristal parfait. L'énergie de Fermi ( $E_{\text{Fermi}}$ ) du cristal, qui est en principe l'énergie du dernier état peuplé à 0 K, est souvent définie comme la moyenne entre l'énergie du dernier état peuplé et celle du premier état vide. Lorsque la référence utilisée pour l'énergie d'un électron est celle de l'état au repos et à l'infini des autres particules,  $E_{\text{Fermi}}$  est égale à l'énergie d'ionisation dans le solide, de la même manière que, dans une molécule, l'énergie de la HOMO est égale à l'énergie d'ionisation. A cause de la dispersion des bandes, il est possible que les bandes se croisent et que le niveau de Fermi coupe la (ou les) dernière(s) bande(s) occupée(s), qui seront alors appelées *bandes métalliques*. Les bandes métalliques sont partiellement peuplées, jusqu'au niveau de Fermi. Dans l'exemple de la Figure 1, il s'agit précisément du fer métallique. On peut y observer notamment ce qu'on appelle couramment la *bande de conduction*, mais qui, compte tenu des définitions adoptées ici, est un ensemble de plusieurs bandes coupant le niveau de Fermi (indiqué par ici par  $\varepsilon_F$ ). Leur dispersion est typique de celles d'un métal (KITTEL, 2007) et supérieure à 0,4 Ry (soit  $> 5$  eV), comme on le voit par exemple entre les points  $\Gamma$  et H ou H et P. La forme parabolique convexe de la bande de plus basse énergie au point  $\Gamma$  (centre de la ZB) est également caractéristique des électrons de conduction dans un métal. Dans un système ne possédant pas de bande métallique, l'écart énergétique entre le dernier niveau peuplé et le premier niveau vide est appelé *bande interdite* (BI) et est caractéristique des solides isolants et semi-conducteurs.

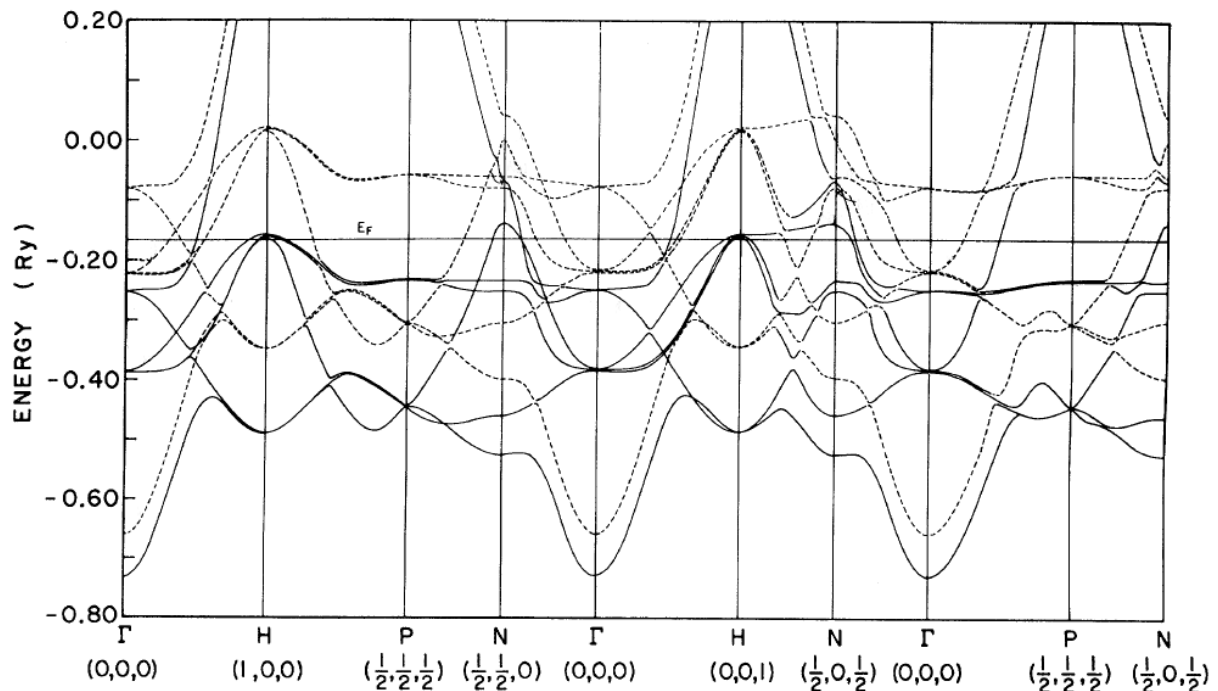


Figure 1 : Structure de bande du fer le long de certains axes de symétrie de la ZB. Traits pleins : états de spin majoritaire. Pointillés : états de spin minoritaire.  $\varepsilon_F = E_{\text{Fermi}}$ . D'après SINGH et al. (1975)

## 4. Calcul de la densité électronique

Dans la méthode Kohn-Sham, la recherche de la densité électronique qui minimise la fonctionnelle énergie  $E[\rho]$  est ramenée, après quelques transformations, à la résolution d'un système d'équations aux valeurs propres qui ont chacune la forme mathématique d'une équation de Schrödinger (1) ; dans chacune de ces équations, l'inconnue est l'une ou l'autre des fonctions  $\varphi_i$  qui apparaissent dans (3) ainsi que son *énergie Kohn-Sham* associée  $\varepsilon_i$ . Cependant l'hamiltonien, commun à toutes ces équations, fait intervenir la densité électronique  $\rho$ , ce qui d'une part rend le problème non-linéaire et d'autre part couple entre elles toutes les équations, avec pour conséquence la nécessité d'une résolution simultanée de toutes ces équations aux valeurs propres.

La mise en œuvre du calcul fait appel à une procédure dite *du champ autocohérent* (acronyme anglais SCF, pour Self Consistent Field). A partir d'une approximation initiale arbitraire de la densité électronique dans le système, qui permet d'une part de calculer l'énergie totale associée à cette densité et d'autre part d'écrire une première approximation de l'Hamiltonien, le code calcule les orbitales de Kohn-Sham, puis peuple ces orbitales suivant le principe d'*Aufbau*. On obtient alors via l'équation (3) une nouvelle densité électronique. Le code procède ensuite par itérations successives jusqu'à ce que la différence d'énergie totale obtenue lors de deux (ou plus) itérations successives soit inférieure au *critère de convergence SCF* choisi par l'utilisateur, typiquement  $\Delta E < 1.10^{-6}$  eV/atome. On considère alors qu'on a atteint l'état fondamental électronique du système, dont on obtient la densité électronique et l'énergie totale. On a également accès aux orbitales de Kohn-Sham utilisées pour la génération de cette densité électronique et qui donnent lieu à des interprétations physico-chimiques. Il faut noter que les objets mathématiques que sont les orbitales Kohn-Sham sont couramment interprétées comme les états quantiques des électrons du système, mais que ce n'en sont au mieux que des approximations, de même que la fonctionnelle de la densité est elle-même une approximation ; il arrive que leur interprétation en termes d'états quantiques soit gravement mise en défaut alors même que l'énergie du cristal est obtenue de façon très précise.

### 4.1. Données d'entrée

Lorsqu'on réalise un calcul en DFT, il est nécessaire de donner au code un certain nombre de données d'entrée. Ces données sont de deux types : celles qui décrivent le problème physico-chimique et les paramètres numériques.

#### 4.1.1. Paramètres physico-chimiques

##### 4.1.1.1. Choix de la structure initiale

Il est nécessaire d'indiquer les types d'atomes contenus dans le système (H, Li, B...) et leurs nombres respectifs. Il est également nécessaire d'indiquer des positions pour initialiser le calcul. Bien qu'elles puissent ensuite être optimisées par le code de façon auto-cohérente (cf. paragraphe 4.3, p. 141), il est utile que les positions des atomes soient le plus proche possible de la structure d'équilibre du système étudié. En effet, pour un même ensemble d'atomes, il arrive qu'il existe plusieurs *minima* d'énergie associés à des configurations

différentes et donc à des états fondamentaux électroniques différents. Dans un tel cas, si la structure d'initialisation est trop éloignée de la structure d'équilibre, il est possible que le code de calcul converge vers un état d'énergie minimale ne constituant cependant pas l'état fondamental du système (on parle alors de *minimum local*).

Certains codes de calcul utilisent des conditions périodiques : les positions des atomes constituent alors le motif d'une maille qui est répétée à l'infini dans les trois directions de l'espace, comme dans l'exemple de la sidérite illustré sur la Figure 2. Il est alors nécessaire de préciser les paramètres de maille du système étudié. Afin de pouvoir étudier les systèmes périodiques contenant des défauts<sup>3</sup>, on fait appel à la méthode dite des *supermailles* ; une supermaille reste une maille au sens de la mise en œuvre numérique du calcul DFT mais qui a perdu, dans une ou plusieurs directions de l'espace, tout son sens physique de maille cristalline : le système physique réel coïncide cette fois avec le contenu d'une seule supermaille, il a perdu le caractère périodique. Des supermailles sont aussi utilisées pour calculer les propriétés de molécules et/ou d'atomes en phase gazeuse dans les codes périodiques ; les paramètres de supermaille choisis sont grands devant la taille de la molécule étudiée (typiquement de l'ordre de 12 x 12 x 12 Å pour une molécule d'O<sub>2(g)</sub>) afin que les conditions périodiques n'amènent pas à la formation de liaisons entre la molécule étudiée et ses copies dans les mailles voisines.

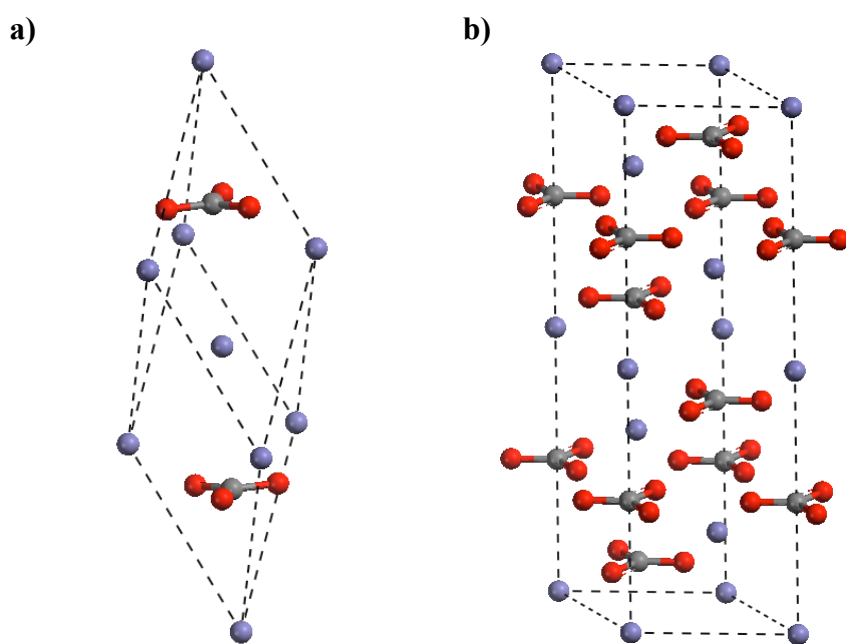


Figure 2 : Maille primitive rhomboédrique (a) et maille conventionnelle hexagonale (b) de la sidérite.

#### 4.1.1.2. Choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation ( $F_{XC}$ )

Le choix de la  $F_{XC}$  a une influence très importante sur les applications de la DFT en physico-chimie (DELLEY, 2006). De ce fait, il est nécessaire de n'utiliser qu'une seule fonctionnelle pour réaliser une étude donnée, les résultats obtenus par différentes fonctionnelles étant difficilement comparables. En pratique, le choix de la fonctionnelle est

<sup>3</sup> Les surfaces pouvant être considérées comme des défauts étendus.



conditionné par le système étudié. Par exemple, les fonctionnelles LDA ont tendance à sous-estimer les volumes d'équilibre (STAROVEROV *et al.*, 2004) ; les fonctionnelles GGA sont connues pour mieux reproduire les énergies de chimisorption que les fonctionnelles LDA (HAMMER *et al.*, 1994). Comme nous l'avons déjà montré au paragraphe 2.3, il existe de plus des  $F_{XC}$  construites afin de corriger les erreurs d'échange (par exemple les fonctionnelles hybrides comme B3LYP ; BECKE, 1993) ou de corrélation (par exemple les fonctionnelles de type DFT+ $U$  ; ANISIMOV *et al.*, 1991) des fonctionnelles LDA ou GGA, ce afin de pouvoir mieux simuler certaines propriétés, comme la largeur de la BI des matériaux isolants.

#### 4.1.2. Paramètres numériques

##### 4.1.2.1. Code de calcul

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol<sup>3</sup> (DELLEY, 1990) VASP (KRESSE & FURTHMÜLLER, 1996), GAUSSIAN (GAUSSIAN 03), ABINIT (GONZE *et al.*, 2002), CRYSTAL (DOVESI *et al.*, 2010), BigDFT (GENOVESE *et al.*, 2009). Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul CASTEP, commercialisé par Accelrys®. Tous ces codes de calculs diffèrent essentiellement par les approximations numériques utilisées et qui sont décrites dans la suite de cette section.

##### 4.1.2.2. Approximation des pseudopotentiels

Lors d'une réaction chimique, les électrons de cœur ne sont pas modifiés par la formation de liaisons. Il n'est donc pas nécessaire de tenir explicitement compte des électrons de cœur, mais seulement de leur effet sur la densité électronique. L'approximation dite des *pseudopotentiels* consiste à classer les électrons en deux groupes dits *électrons de valence* et *électrons de cœur*, dont seuls les électrons de valence sont traités explicitement. L'interaction charge-charge entre un électron de valence et les électrons de cœur est remplacée dans l'hamiltonien par l'ajout d'un terme appelé *pseudopotentiel* (PsP). Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, par exemple à *norme conservée* (HAMANN *et al.*, 1979) ou *ultra-doux* (VANDERBILT, 1990), qui permettent tous de reproduire l'effet de l'influence des électrons de cœur sur les électrons de valence, mais entraînent des contraintes très différentes sur la mise en œuvre numérique. Idéalement, un PsP devrait pouvoir décrire correctement l'état fondamental d'un système quelque soit l'état d'oxydation de l'élément dans le système, ce qu'on appelle la *transférabilité*. En pratique toutefois, la transférabilité des pseudopotentiels n'est pas absolue et dépend beaucoup de la manière dont le pseudopotentiel est construit (voir par exemple TETER, 1993). Il n'est pas possible d'évaluer *a priori* la qualité d'un pseudopotentiel pour décrire les électrons de cœur d'un système donné, cela est donc vérifié par comparaison avec un calcul effectué avec tous les électrons. Toutefois, ce test ne garanti pas la qualité du PsP pour reproduire la structure électronique de systèmes réel et il est nécessaire de comparer les résultats avec des données expérimentales existantes sur le système étudié. Bien que cette méthode soit critiquée, il est aussi possible d'utiliser des pseudopotentiels pour corriger certaines erreurs systématiques de la DFT. Ainsi, dans cette étude, nous utiliserons des PsP générés dans l'approximation LDA pour effectuer des calculs dans l'approximation GGA.

Il n'existe pas de PsP génériques et les PsP sont généralement construits pour une utilisation donnée. Cependant, la génération de PsP est tout un art (voir par exemple, KRESSE & HAFNER,

1994), qui dépasse largement le cadre de notre exposé. Il existe des bases de données de PsP, telle que celle proposée par RAPPE & BENNETT ou celle incluse dans Materials Studio (Accelrys ©), la suite de logiciels que nous avons utilisée dans ce travail et qui est présentée au paragraphe 5.

#### 4.1.2.3. Choix de la base de fonctions d'ondes

Les codes de calculs de DFT font appel, pour la résolution numérique, à une décomposition des orbitales Kohn-Sham sur une base de fonctions (voir JENSEN, 2007), les inconnues du problème devenant les coefficients des combinaisons linéaires de ces fonctions de base. Dans le code CASTEP, ce sont des ondes planes, dont la forme mathématique est bien adaptée aux cas de systèmes périodiques et aux matériaux contenant des électrons délocalisés comme les métaux. On notera qu'il existe d'autres bases de fonctions d'ondes, telles que les fonctions gaussiennes utilisées dans le code GAUSSIAN, des orbitales atomiques et ioniques dites *numériques*, c'est-à-dire tabulées, dans le code DMol<sup>3</sup> ou les ondelettes dans le code BigDFT.

La décomposition des orbitales de Kohn-Sham sur une base de fonctions n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions – on parle de *base complète*. En pratique, les bases sont forcément tronquées, ce qui est à l'origine d'erreurs sur l'énergie totale et sur la structure électronique. Il est donc nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de l'erreur de calcul obtenue pour une taille de base donnée, sachant que plus la base est petite, plus la précision est faible mais plus le calcul est rapide. Dans le cas d'une base d'ondes planes, la taille de la base est définie par l'énergie de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée ; cette énergie est appelée *cut-off*. On considère que la taille de la base est suffisante (on dit que le calcul est *convergé* par rapport à la taille de la base) lorsque l'énergie totale en fonction du cut-off atteint un plateau pour une énergie suffisamment basse. En pratique, comme la densité électronique varie toujours très rapidement près des atomes à cause des électrons de cœur qui sont très localisés, il est nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels pour réduire la taille de la base. Or, chaque pseudopotentiel se comporte de manière différente avec la taille de la base, comme le montre la Figure 3 dans le cas du système du fer métallique de structure cubique à face centrées. Ainsi, avec le PsP du fer de type *Ultradoux* (VANDERBILT, 1990) de la base de données de Materials Studio (qui est utilisée durant toute cette étude), une convergence est atteinte à  $\Delta E = 0,01$  eV pour un cut-off de  $\approx 400$  eV, alors qu'il est nécessaire d'utiliser un cut-off de  $\approx 750$  eV pour atteindre une convergence identique avec le PsP du fer de type *norme conservée* de la base de donnée de RAPPE & BENNETT.

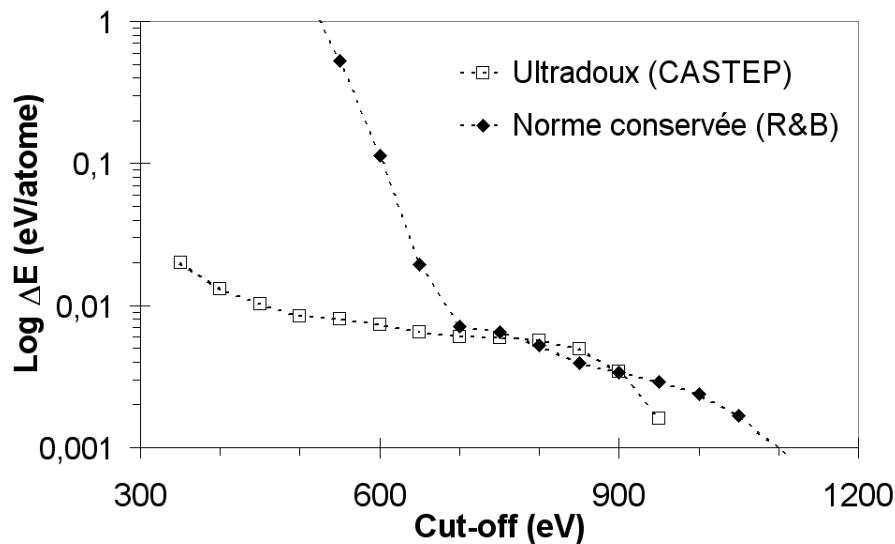


Figure 3 : Différence d'énergie totale du fer cubique à face centrée en fonction du cut-off pour trois pseudopotentiels différents, issus respectivement des bases de données de Materials Studio et de RAPPE & BENNETT. La référence énergétique est prise respectivement pour un cut-off de 1000 eV et de 1300 eV.

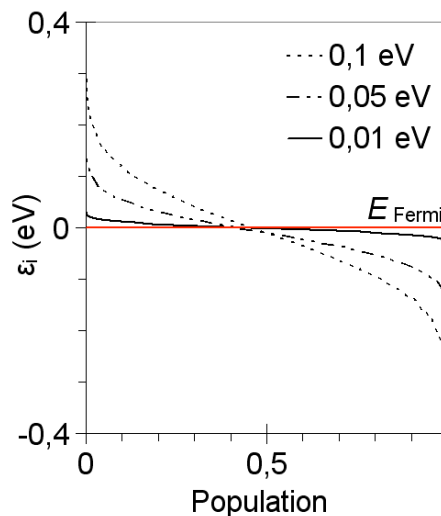
#### 4.1.2.4. Conditions périodiques : échantillonnage et convergence en nombre de points $K$

Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales monoélectroniques  $\Psi_{nK}$  peuplées est infini, l'indice  $K$  prenant toutes les valeurs dans la ZB. En pratique, le calcul est nécessairement effectué avec un nombre fini de points  $K$ , que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la ZB. La méthode d'échantillonnage la plus couramment utilisée est celle de MONKHORST & PACK (1976), qui rend l'échantillonnage le plus uniforme possible. Malgré cela, l'échantillonnage des points  $K$  entraîne des difficultés particulières pour déterminer l'énergie de Fermi lorsqu'il y a de nombreuses bandes proches du niveau de Fermi et/ou lorsqu'il y a des bandes métalliques. Dans les systèmes possédant de telles propriétés, il a été observé que la convergence SCF est très difficile à obtenir si le peuplement des bandes devient strictement nul juste au dessus du niveau de Fermi. Un paramètre numérique supplémentaire appelé *largeur de smearing* est alors utilisé ; il correspond à l'effet d'une température électronique et est à l'origine d'une distribution des populations autour de l'énergie de Fermi (Figure 4, réalisée avec un smearing de type gaussien). Dans tous les systèmes périodiques, il est nécessaire de vérifier qu'une convergence est atteinte en fonction du nombre de points  $K$  ; de plus, dans les systèmes métalliques ou à BI très étroite, cette convergence dépend de la largeur/température de smearing choisie. Or, l'effet d'une température électronique sur les forces et les contraintes n'est pas négligeable<sup>4</sup>, mais diminue avec la température. Il est donc nécessaire de vérifier

<sup>4</sup> Pas plus que sur l'énergie ; cependant, la contribution à l'énergie due au smearing peut être calculée relativement simplement (voir MARZARI, 1997). En pratique, elle est retranchée automatiquement des résultats des calculs réalisés avec CASTEP.

que la largeur de smearing est compatible avec la précision souhaitée sur ces deux grandeurs – ce qui a donc pour conséquence de contraindre l'échantillonnage minimal en points  $K$ .

Figure 4 : Distribution des populations autour de l'énergie de Fermi (prise ici comme référence) en fonction de la largeur de smearing, pour un smearing de type gaussien ( $0,1 \text{ eV} \equiv 1160 \text{ K}$  ;  $0,05 \text{ eV} \equiv 580 \text{ K}$  et  $0,01 \text{ eV} \equiv 116 \text{ K}$ ). L'axe des ordonnées correspond à l'énergie d'une orbitale monoélectronique.



#### 4.1.2.5. Symétrie numérique

Dans un solide périodique, l'ensemble des opérations de symétrie forme ce qu'on appelle le groupe d'espace cristallographique ; il est construit sur un groupe ponctuel (opérations laissant au moins un point invariant, comme l'inversion par rapport à un centre, les rotations ou les réflexions miroirs) et le groupe des translations de la maille. La plupart des codes de calcul périodiques peuvent mettre à profit tout ou partie des opérations de symétrie du groupe cristallographique pour réduire la durée des calculs. En effet, il y a une liaison entre les contributions à la densité électronique de fonctions d'ondes dont les points  $K$  sont images par des opérations de symétrie. En pratique, il est donc possible de n'effectuer le calcul qu'en une seule de toutes les images d'un point  $K$  données par ces opérations de symétrie, ce qui revient à réduire le nombre de points  $K$  en lesquels le calcul est effectué ; on dit alors que les points  $K$  retenus pour le calcul réalisent un échantillonnage de la *partie irréductible de la ZB*. Puisqu'il s'agit d'un paramètre strictement numérique, on utilisera dans la suite le terme *symétrie numérique*. La symétrie numérique doit bien sûr être compatible avec la configuration des noyaux utilisée pour l'initialisation du calcul et elle est également imposée aux éventuelles modifications de cette configuration susceptibles d'intervenir dans la suite du calcul : les directions des déplacements atomiques et les changements de paramètres de mailles sont systématiquement symétrisés, de manière à ce que le groupe d'espace du système ne puisse jamais, au cours d'un calcul, devenir plus petit que celui qui a été imposé comme paramètre.

La symétrie numérique est donc composée des opérations de symétrie appliquées sur la maille et des translations définies par les vecteurs de la maille. Le type de maille utilisé sera précisé systématiquement dans ce travail.

#### 4.1.2.6. Algorithmes SCF

Il existe de nombreux algorithmes SCF, qui ont tous pour objectif de minimiser l'énergie le plus efficacement possible. Ils peuvent cependant différer dans la manière de le

faire. Tous ceux que nous utilisons sont itératifs. Certains sont dits *variationnels*, ce qui signifie qu'à l'itération N+1 on cherche la densité électronique dans un ensemble de densités candidates qui contient la densité retenue à la fin de l'itération N ; en conséquence, pour un tel algorithme, l'énergie ne peut que diminuer au fil des itérations. La convergence est alors toujours atteinte, mais parfois au prix d'une augmentation notable de la durée de calcul par rapport à un algorithme non variationnel.

## 4.2. Exploitation des résultats du calcul SCF

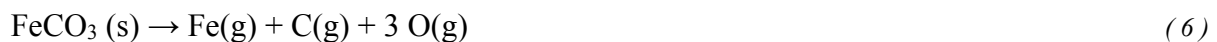
### 4.2.1. Energies

L'énergie obtenue à l'issue d'un calcul de structure électronique en DFT correspond à l'*énergie statique* du système ( $E_S$ ), calculée à température et pression nulle par rapport à un état de référence dans lequel les noyaux et les électrons de valence sont placés à l'infini les uns des autres et au repos. Cette référence énergétique est très différente de celle utilisée par les chimistes, pour lesquels la référence est celle des composés constituant le système pris purs, dans leur état standard de référence (pression ambiante) et à température donnée. Il sera donc nécessaire de faire *a posteriori* de nombreuses corrections pour pouvoir comparer valeurs théoriques et valeurs expérimentales des énergies caractéristiques d'un système donné.

L'*énergie totale*  $E_T$  d'un système est la somme de l'*énergie statique* du système  $E_S$  et de son *énergie de point zéro*,  $E_{PZ}$ , ainsi appelée parce qu'elle correspond à l'énergie cinétique résiduelle des ions lorsque la température est nulle (zéro absolu). L'énergie de point zéro est d'origine quantique et s'exprime comme

$$E_{PZ} = \sum_i \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu(i) \quad (5)$$

où  $i$  indexe les modes de vibration,  $\nu(i)$  est la fréquence du mode  $i$  (phonons dans le cas d'un solide) et  $h$  la constante de Planck. Si cette énergie peut être négligée en première approximation lors d'un calcul d'énergie de formation à partir des composés dans leur état standard de référence, elle contribue de manière importante à l'énergie de cohésion.  $E_C$  est définie comme la différence d'énergie totale entre le système et ses constituants calculés sous forme de monomères gazeux. Par exemple, dans le cas de la sidérite, la réaction chimique



permet de définir  $E_C(\text{FeCO}_3)$  qui peut être facilement calculée *ab initio* comme

$$E_C(\text{FeCO}_3) = [E_T(\text{Fe}(\text{g})) + E_T(\text{C}(\text{g})) + 3 \cdot E_T(\text{O}(\text{g}))] - E_T(\text{FeCO}_3). \quad (7)$$

Or, l'énergie totale des monomères gazeux est égale à leur énergie statique et l'équation (7) peut aussi s'exprimer comme

$$E_C(\text{FeCO}_3) = [E_S(\text{Fe}(\text{g})) + E_S(\text{C}(\text{g})) + 3 \cdot E_S(\text{O}(\text{g}))] - [E_S(\text{FeCO}_3) + E_{PZ}(\text{FeCO}_3)]. \quad (8)$$

Les  $E_{PZ}$  des divers composés étudiés dans ce travail n'ont cependant pas été calculés systématiquement. Aussi, on notera  $E_C^*$  l'énergie de cohésion lorsque  $E_{PZ}$  est négligée.

La physique statistique permet de passer de la description microscopique adoptée pour le calcul *ab initio* à une description macroscopique de la matière. Le système correspondant à une valeur des positions des noyaux s'appelle une *configuration*, mais l'état du système du point de vue de la thermodynamique, l'*état macroscopique*, est une moyenne de toutes les configurations accessibles au système compte tenu des conditions thermodynamiques imposées (décrites par une ou plusieurs quantités telles que  $N, V, E, T, S, P$ , etc.). Le nombre  $\Omega$  de configurations accessibles au système à  $N, V$  et  $E$  fixés est lié à l'entropie du système par

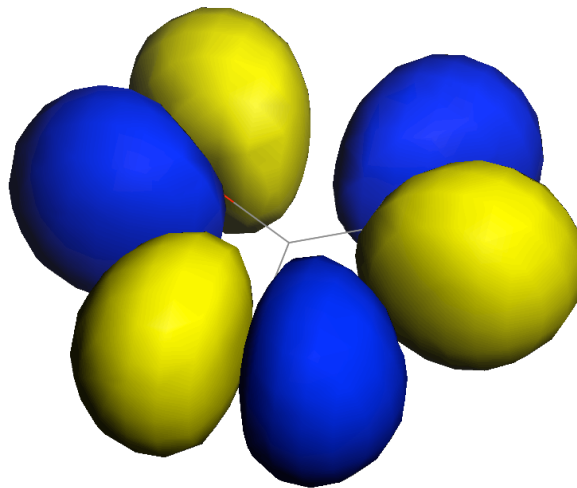
$$S = k_B \cdot \log \Omega, \quad (9)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann. L'énergie interne (macroscopique) peut être décomposée en plusieurs contributions : énergie cinétique des noyaux, énergie cinétique des électrons et énergie potentielle d'interaction entre toutes les particules du système. L'énergie cinétique des noyaux donne naissance à une contribution dite *rovibrationnelle* ; parallèlement, le nombre d'états quantiques associés à ce mouvement des ions donne naissance à une contribution rovibrationnelle à l'entropie. Néanmoins, dans ce travail nous nous limitons à l'approximation de l'énergie interne par l'énergie totale obtenue en *ab initio*. Cette approximation se justifie d'autant mieux que la température est basse et conserve son utilité dans certaines applications à température ambiante. Les aspects entropiques ne seront pas traités.

L'énergie de cohésion expérimentale peut être obtenue à partir de l'enthalpie de formation standard  $\Delta_f H^\circ$  du système considéré et de l'énergie de sublimation  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$  des éléments le constituant (si ce sont des solides ;  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$  si ce sont des gaz polyatomiques). Elle doit ensuite être corrigée de l'influence de la pression et de la température à l'aide du  $C_p$  du système considéré.

#### 4.2.2. Densité électronique

Il est possible de représenter des coupes ou des isosurfaces tridimensionnelles de la densité électronique ou des orbitales de Kohn-Sham (qui peuvent être réalisées de manière séparée pour les niveaux de spin *up* et de spin *down* dans un calcul avec polarisation de spin). Cela permet par exemple d'identifier la formation de liaisons covalentes, celle d'états non liants, etc. Par exemple, la surface d'isodensité de la dernière orbitale de Kohn-Sham peuplée de l'ion moléculaire  $\text{CO}_3^{2-}$  (la HOMO) est présentée Figure 5. On constate ainsi que cette orbitale est de type antiliante, n'est localisée que les atomes d'oxygène et essentiellement dans le plan du carbonate ; cela aura des conséquences sur la manière dont le carbonate se lie avec son environnement.



*Figure 5 : Surface d'isodensité de la dernière orbitale de Kohn-Sham peuplée du  $\text{CO}_3^{2-}$ . La densité de probabilité est positive lorsque la surface est bleue et négative lorsque la surface est jaune. Le noyau de l'atome de carbone est situé au centre, en gris. Ceux des atomes d'oxygène sont situés à l'extrémité des axes partant du carbone.*

#### 4.2.3. Structures de bandes

Comme on l'a vu précédemment, dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de  $K$ . Les *minima* et *maxima* énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. En calculant les orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de points  $K$  le long de trajets passant par ces points et axes de haute symétrie dans la ZB, on obtient une bonne représentation de la structure de bandes du système étudié. De nombreux exemples de structures de bandes calculées à l'aide de la DFT seront présentés durant ce travail

#### 4.2.4. Densité d'états électroniques.

Un autre outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques (DEE) ou de densité d'états électroniques partielle (DEEP). La DEE présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie. Les DEEP sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken (MULLIKEN, 1955) et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille (SANCHEZ-PORTAL *et al.* 1995). Les DEEP permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ou  $f$ ) des atomes constitutifs du système. La Figure 6 présente par exemple la DEE et les DEEP respectivement projetées sur des orbitales de type Fe( $3d$ ), S( $3s$ ) et S( $3p$ ) de la pyrite. On peut observer la présence d'une BI se traduisant par une absence de densité d'états entre 0 et  $\approx 1$  eV. D'autre part, le dernier niveau peuplé sur la DEE est majoritairement constitué de la DEEP Fe( $3d$ ), contrairement aux niveaux situés entre -18 et -10 eV, majoritairement constitués de la DEEP S( $3s$ ). Pour un système donné, la combinaison des DEEP, de la structure de bande et des isosurfaces de densité électronique

associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système.

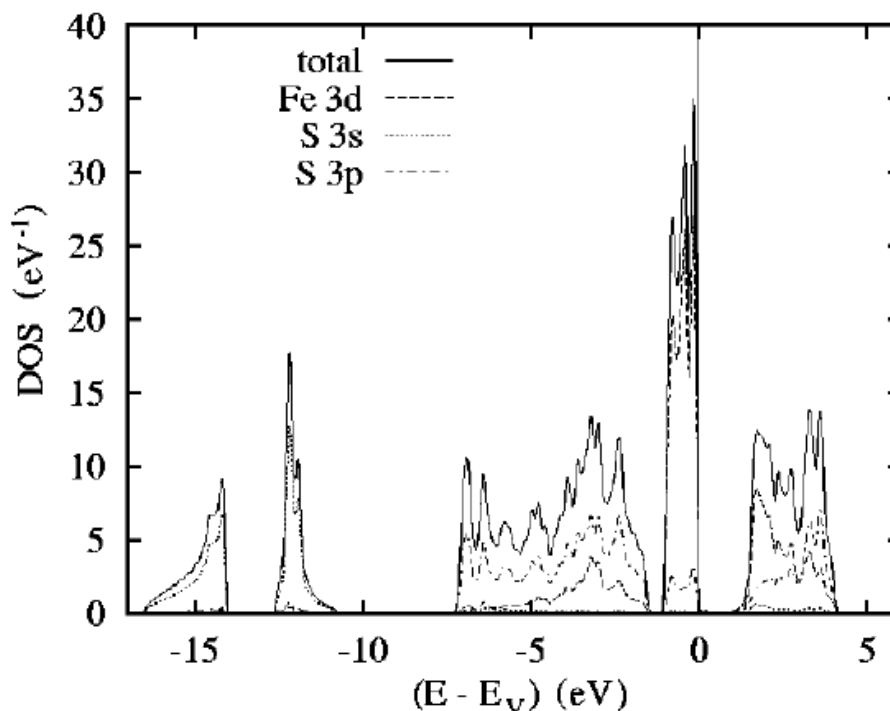


Figure 6 : DEE (total) et DEEP (Fe 3d, S 3s et S 3p) de la pyrite, d'après EYERT et al. (1998).

### 4.3. Optimisation de géométrie

Les forces s'exerçant sur les noyaux (et, le cas échéant, les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculées, lorsque  $\Psi_e$  est connue, à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman (HELLMANN, 1937 ; FEYNMAN, 1939). Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système. Une telle procédure est appelée *optimisation de géométrie* et est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction, à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. Cette procédure est indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales<sup>5</sup>. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système. Dans le cas de systèmes périodiques, le volume d'équilibre de la maille peut être calculé pour une pression hydrostatique imposée non nulle, ce qui permet de déterminer un point de l'équation d'état (EdE) du système. Cette méthode a par exemple été utilisée par VOCADLO (1999) pour calculer *ab initio* l'EdE de la magnésite et permet d'obtenir des résultats comparables à l'expérience.

<sup>5</sup> Dans ce travail, nous négligerons la correction apportée par l' $E_{PZ}$  sur le volume d'équilibre.



## 5. Présentation du code de calcul CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un ensemble de logiciels commercialisés par Accelrys ©. Il a été largement décrit dans la littérature (PAYNE *et al.*, 1992 ; SEGALL *et al.*, 2002 ; CLARK *et al.*, 2005) aussi nous ne présenterons ici que ses principales caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, des supermailles, une intégration sur la ZB, une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Dans CASTEP (REFSON, 2010), seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur  $K$  appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. La méthode utilisée est la même que celle utilisée par GIANNOZZI *et al.* (2009) dans le code de calcul Quantum ESPRESSO (cf. annexe A4 de cet article). L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points  $K$  car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points  $K$ . Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes SCF sont disponibles : Density Mixing (noté DM ; KRESSE & FURTHMULLER, 1996) et EDFT (MARZARI *et al.*, 1997). Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence de bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Les optimisations de géométrie sont effectuées dans CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (PFROMMER *et al.*, 1997). La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et la dérivée de l'énergie totale. Nous avons sélectionné l'expression de PERDEW *et al.* (1996) (PBE) de la  $F_{XC}$ , qui inclut une correction de gradient généralisé (GGA). Les pseudopotentiels ultradoux (VANDERBILT, 1990) extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) sont utilisés pour chaque élément. Ces PsP ont été optimisés en LDA, mais ont été qualifiés avec les approximations LDA et GGA. Pour certains éléments (voir Annexe 1, Tableau 6, p. 235), une correction non linéaire de cœur est incluse dans l'expression du PsP (LOUIE *et al.*, 1982). Le résultat des calculs est analysé à l'aide des outils de Materials Studio.

### 5.1. Convergence en cut-off et en échantillonnage en point K.

Ce travail est entièrement basé sur le calcul des propriétés de la sidérite. Les critères de convergence en cut-off et en points  $K$  de la maille primitive de la sidérite (présentée Figure 2a) seront utilisés pour tous les calculs. La Figure 7a présente la convergence de  $E_S$  en fonction du cut-off pour Fe(g), C(g), O(g) et pour la maille primitive de la sidérite avec la symétrie numérique R-3c. Si les  $E_S$  de Fe(g) et C(g) atteignent une asymptote dès  $\approx 300$  eV, on constate dans l'encadré que pour la sidérite et pour O(g), un plateau est atteint vers 400 eV avant que l'énergie ne recommence à diminuer ; pour ce cut-off, la précision est ainsi  $> 0,05$  eV et la convergence n'est toujours pas atteinte à 600 eV. Ce comportement est caractéristique des pseudopotentiels ultradoux. Cependant, la Figure 7b présente la convergence de l' $E_C^*$  de la sidérite en fonction du cut-off. On constate que les erreurs de convergence sur FeCO<sub>3</sub> et O(g) se compensent au-delà d'un cut-off de 400 eV, pour lequel

une précision d'environ 0,01 eV/atome est obtenue. Grâce à cette compensation d'erreur, un cut-off relativement faible permet d'obtenir une précision de  $\approx 1$  kJ.mol<sup>-1</sup> d'atomes, suffisante au regard des propriétés chimiques que nous souhaitons étudier. Un cut-off de 400 eV sera donc utilisé systématiquement tout au long de cette étude.

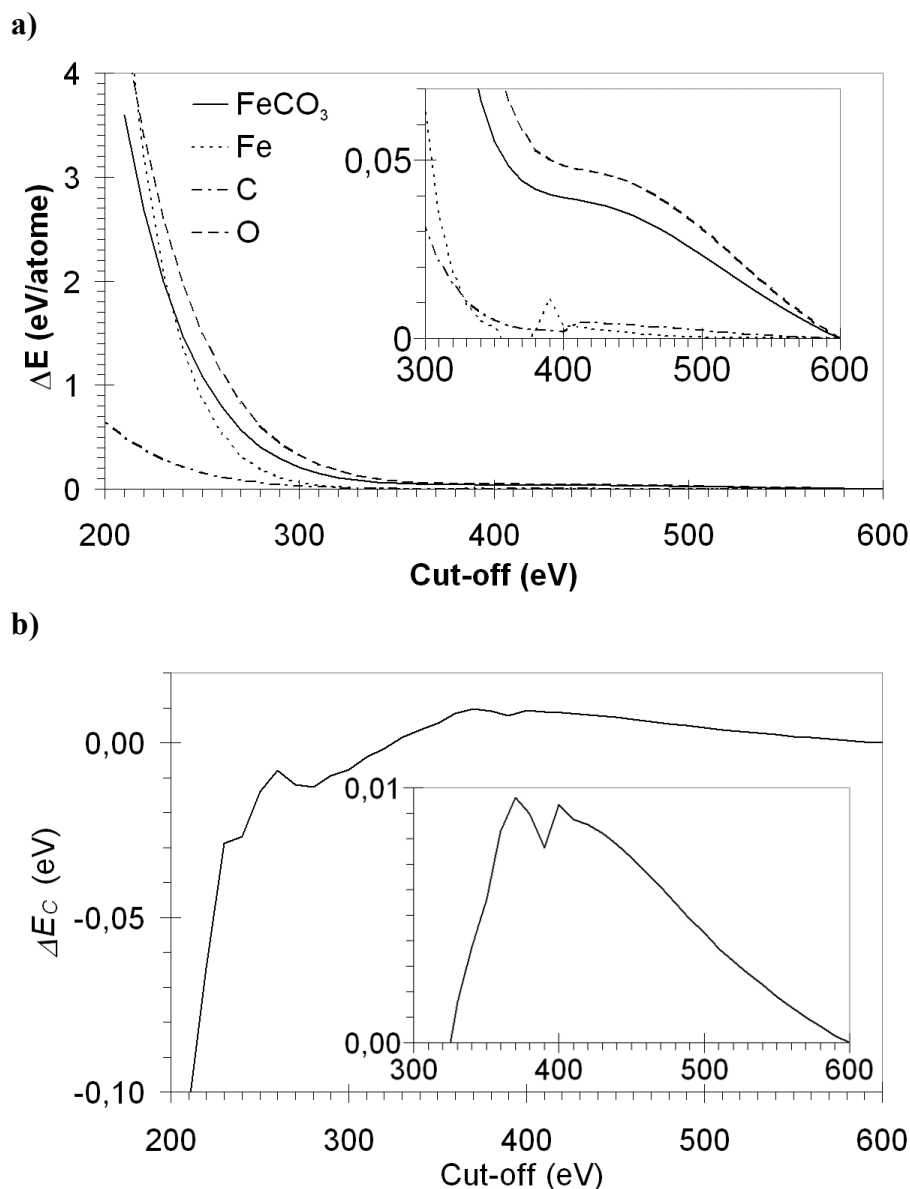


Figure 7 : a) Evolution de l' $E_S$  de  $\text{Fe(g)}$ ,  $\text{C(g)}$ ,  $\text{O(g)}$  et de la maille primitive de la sidérite R-3c avec le cut-off. b) Evolution de l' $E_C^*$  de la maille primitive de la sidérite R-3c avec le cut-off. La référence est l'énergie du calcul de cut-off le plus élevé, à 600 eV.

La Figure 8 présente la convergence de l'énergie totale de la maille primitive de la sidérite R-3c en fonction de l'échantillonnage en points  $K$  de la ZB. Tous les calculs ont été réalisés avec un échantillonnage minimal de la ZB correspondant à une distance entre deux points  $K \leq 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à un minimum de 27 points  $K$  dans la partie irréductible de la ZB. Pour une séparation de  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  et un smearing de 0,01 eV, l'incertitude

liée à l'échantillonnage en points  $K$  est de l'ordre de  $1.10^{-4}$  eV/atome, négligeable devant celle de la convergence en cut-off.

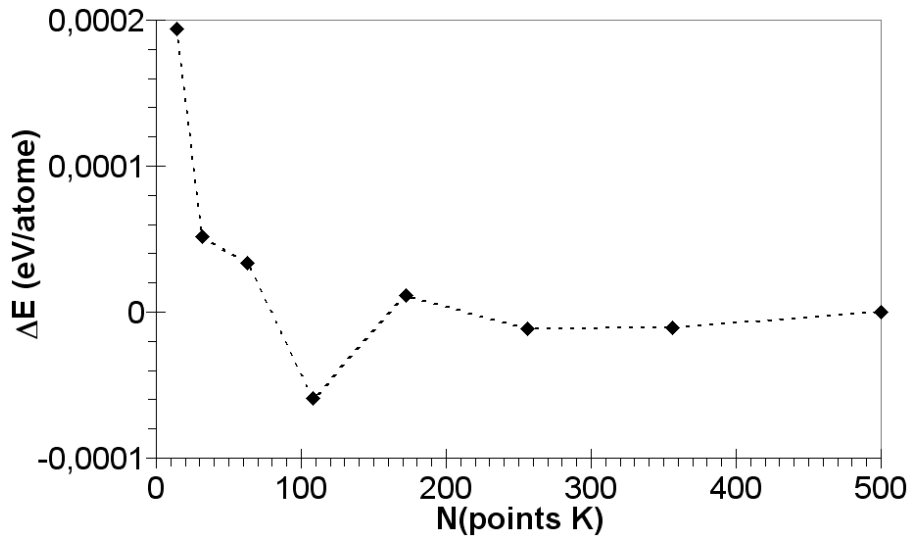


Figure 8 : Evolution de la différence d'énergie totale de la sidérite avec le nombre de points  $K$  contenus dans la première ZB de la maille primitive de sidérite pour un smearing de 0,01 eV, la référence étant prise pour  $N = 500$  points  $K$ .

## 5.2. Références énergétiques

Dans ce travail, sauf indications contraires, les énergies sont présentées sous forme d' $E_C^*$ . Elles sont donc calculées à température et pression nulle par différence entre l'énergie totale ( $E_T$ ) du système considéré et celle de ses constituants  $E_i$  (Annexe 1.2., tableau 6 p. 235) sous forme de gaz atomique comme

$$E_C^* = -(E_T - \sum E_i). \quad (10)$$

L'annexe 1.2. présente par ailleurs au tableau 7 les  $E_C^*$  de quelques composés de référence utilisées dans ce travail.

## 6. Symétrie et bande interdite

Dans cette section nous mettons l'accent sur deux points particuliers de la théorie électronique des solides qui prendront une importance particulière lors de l'interprétation des résultats dans la suite de ce chapitre dans les paragraphes 7 et 8.

### 6.1. Symétrie cristalline et symétrie numérique

Comme nous l'avons présenté au paragraphe 4.1.2.5 (p. 137), les données expérimentales de symétrie cristallographique sont couramment utilisées pour imposer durant le calcul DFT des contraintes de symétrie, dites symétrie numérique, à la structure électronique. Afin de bien comprendre les relations entre symétrie cristallographique et symétrie numérique, il est tout d'abord nécessaire de rappeler (sous forme simplifiée) deux théorèmes d'importance fondamentale, les théorèmes de Jahn-Teller et de Wigner.

#### 6.1.1. Le théorème de WIGNER (1931)

Tout hamiltonien  $H$  de l'équation de Schrödinger possède des propriétés de symétrie, c'est-à-dire des transformations de l'espace-temps qui le laissent invariant ; ces transformations forment un groupe de symétrie. Si un couple de fonction propre et de valeur propre  $(\Psi_1, E_1)$  est solution de l'équation de Schrödinger, alors la fonction  $\Psi_2$  correspondant à l'image de  $\Psi_1$  par une opération de symétrie quelconque appartenant au groupe de symétrie de  $H$  est aussi une fonction propre de  $H$  et elle est associée à la même énergie  $E_1$ . Si la fonction d'onde  $\Psi_1$  possède toute la symétrie de l'hamiltonien, alors  $\Psi_2 = \Psi_1$  ; si, au contraire,  $\Psi_2$  n'est pas multiple de  $\Psi_1$ , le niveau  $E_1$  est dégénéré. En conséquence, si un niveau est non dégénéré, la fonction d'onde associée doit nécessairement posséder toute la symétrie de l'hamiltonien. Et réciproquement, les fonctions d'ondes formant un niveau dégénéré ont des propriétés de symétrie différentes, au sens où les densités électroniques associées (les *nuages électroniques*) ne sont pas identiques en tout point de l'espace ; cependant, la somme de ces densités possède toute la symétrie de l'hamiltonien. L'exemple le plus familier est celui d'une couche complète dans un atome de néon, qui a l'allure d'une sphère invariante par toutes les rotations de l'espace, alors que chacune des orbitales le constituant prise isolément ( $p_x, p_y, p_z$ ) est beaucoup moins symétrique; il en va de même pour toute couche complète ou à demi-remplie d'orbitales  $p, d$  ou  $f$  en configuration haut spin.

#### 6.1.2. Le théorème de JAHN & TELLER (1937)

Ce théorème démontre que, dans les molécules non linéaires, l'état fondamental du système ne peut être dégénéré et, par conséquent, il possède toute la symétrie de l'hamiltonien du système. Une configuration des noyaux possédant une haute symétrie est donc incompatible avec un état fondamental électronique de symétrie plus basse ; un tel ensemble est instable. Le cas échéant, la dégénérescence est levée par l'apparition d'une distorsion géométrique (appelée effet Jahn-Teller, EJT), qui brise les propriétés de symétrie à l'origine de la dégénérescence tout en abaissant l'énergie totale. C'est le cas classique du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  présenté Figure 9, dans lequel la valence de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est  $3d^9$ . Si sa symétrie était octaédrique (symétrie typique des complexes aqueux de cations divalents), la dégénérescence des orbitales  $d$  serait levée en deux niveaux ( $t_{2g}$  et  $e_g$ ) et le dernier niveau

occupé  $e_g$  doublement dégénéré ne serait peuplé que par un seul électron, ce qui entrainerait une dégénérescence d'état de l'ion. En pratique, dans son état fondamental, ce complexe est tétragonal car la dégénérescence est levée par l'apparition d'un EJT, sous forme d'une elongation axiale du complexe.

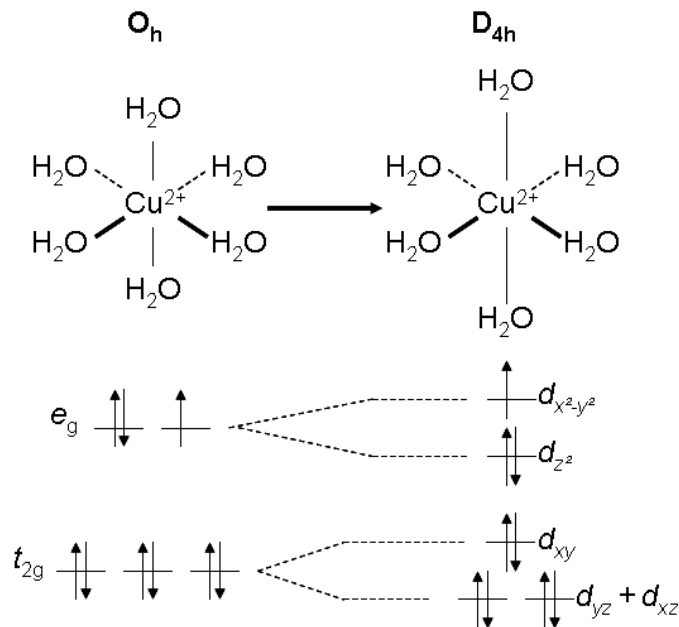


Figure 9 : Schéma de principe de l'effet Jahn-Teller, dans le cas du complexe  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ .

Bien que, à notre connaissance, la validité de ce théorème n'ait pas été démontrée dans les solides, il est néanmoins utilisé. Lorsque la distorsion affecte l'environnement de l'un des éléments constitutifs du motif cristallin, on parle d'effet Jahn-Teller coopératif (EJTC).

### 6.1.3. Conséquences pour la symétrie numérique en DFT

En conséquence de ces deux théorèmes, la densité électronique correspondant à l'état fondamental d'un système quelconque (non linéaire) doit posséder toute la symétrie de l'hamiltonien de ce système. Dans le cas d'un système constitué d'un ion dont le dernier niveau contient un seul électron, cela implique, dans l'approximation de Kohn-Sham, que la fonction d'onde monoélectronique correspondant au dernier état peuplé doit aussi posséder la symétrie de l'hamiltonien. L'hamiltonien électronique qui opère sur les orbitales Kohn-Sham s'exprime comme (PAYNE *et al.*, 1992)

$$H_e = V_v + V_{ion} + V_H + V_{XC}, \quad (11)$$

dont le lecteur intéressé trouvera les expressions complètes des différents parties dans l'Annexe 5, p. 244.  $V_v$ , qui est l'opérateur associé à l'énergie cinétique, est invariant par toutes les isométries (opérations de symétrie appliquées à l'espace).  $V_{ext}$  est l'opérateur associé à l'interaction entre la densité électronique et le potentiel extérieur ; lorsque ce potentiel n'est imposé que par la position des noyaux (ce qui sera toujours le cas dans ce travail),  $V_{ext}$  possède la symétrie cristallographique, c'est-à-dire celle de la configuration des noyaux. Enfin,  $V_H$  est l'opérateur associé au potentiel de Hartree (c'est-à-dire à l'interaction coulombienne

entre les électrons et la densité électronique) et  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange et de corrélation ; tous deux sont d'origine purement électronique. Ces deux opérateurs possèdent au mieux la symétrie cristallographique, par exemple dans le cas de systèmes composés d'ions à couche fermée, mais peuvent aussi être de symétrie plus basse. En effet, en DFT,  $V_H$  et  $V_{XC}$  ne sont pas linéaires : ils dépendent de la densité électronique  $\rho$ , qui elle-même dépend des fonctions propres calculées à l'aide de  $H_e$ . Il est donc possible que la symétrie de  $H_e$ , résultant de celle de la densité électronique  $\rho$ , soit strictement plus faible que la symétrie cristallographique. Dans un tel cas, bien que l'état fondamental soit non dégénéré, il ne possède pas toute la symétrie du cristal. Il faut donc garder à l'esprit que les résultats de calculs DFT ne peuvent pas être analysés de manière systématique dans le cadre du théorème de Wigner appliqué aux systèmes linéaires.

Comme nous l'avons déjà présenté, dans CASTEP, la densité électronique est explicitement symétrisée (GIANNOZZI *et al.*, 2009). De ce fait, l'utilisation d'une symétrie numérique correspondant au groupe cristallographique empêche  $V_H$  et  $V_{XC}$  de posséder une symétrie plus faible que celle du cristal et peut donc forcer le code de calcul à converger vers un état dont la symétrie est supérieure à celle de l'état fondamental. Or, d'après le théorème de Jahn-Teller, un tel état constitue un état excité du système. Dans les systèmes à couche ouverte, il est donc nécessaire de vérifier systématiquement que les propriétés de l'état présumé fondamental issu du calcul ne sont pas sensibles à une diminution du nombre d'opérations de symétrie numérique.

## 6.2. Conducteurs, isolants et largeur de la bande interdite en DFT

Il est bien connu que les méthodes conventionnelles de calcul de structures de bandes en DFT donnent souvent un état fondamental qualifié de métallique pour un certain nombre de solides expérimentalement connus pour être isolants, en particulier les composés de métaux de transition (corrélations fortes). Cela est illustré par le cas des monoxydes de métaux de transition intermédiaire (Mn, Fe, Co, Ni), qui est souvent considéré comme l'un des plus importants échecs des fonctionnelles LDA et GGA (MAZIN & ANISIMOV, 1997). Ces solides présentent un ordre antiferromagnétique ( $T_N \approx 200$  K dans FeO), sont isolants et leur maille est essentiellement cubique, avec une faible distorsion rhomboédrique (FeO) ou quadratique (CoO) (MASSIDA *et al.*, 1999). Cette distorsion est induite par leurs propriétés magnétiques et est donc fonction de la température. Elle est cependant observable à température et pression ambiante, donc bien au dessus de  $T_N$ , dans le cas de FeO (PASTERNAK *et al.*, 1997). Tous ces oxydes appartiennent à la classe des isolants de Mott (COX, 1995) avec de larges BI optiques qui persistent souvent au dessus de  $T_N$ . Cela est expliqué par l'existence d'une forte corrélation inter-électronique liée à une forte localisation des électrons des bandes  $d$  (PASTERNAK *et al.*, 1997).

Les cas de MnO et NiO ont été résolus par TERAURA *et al.* (1984), qui ont montré qu'une BI peut être obtenue dans ces deux oxydes si un calcul de structure de bandes polarisée en spin est effectué avec un arrangement de spins correspondant à la structure antiferromagnétique expérimentale. Cette approche ne fonctionne cependant pas dans les cas de FeO et de CoO. En effet, si les trois bandes  $t_{2g}$  de spin minoritaire sont respectivement complètement vides et complètement pleines dans les cas de MnO et NiO, dans les cas de FeO et CoO, le calcul les donne toutes trois partiellement remplies (par un total de respectivement un et deux électrons) et ils restent métalliques dans leur état magnétique.

Bien que les propriétés de l'état fondamental de MnO et celui de NiO décrites par TERAURA *et al.* (1984) soient correctes, la largeur de la BI de ces deux solides est sous-estimée. Dans le modèle (classique) des isolants de Mott (COX, 1995), la propriété d'isolant électronique d'un solide est directement issue de la large différence énergétique entre un état fondamental  $d^n$  et le premier état excité  $d^{n+1}$ , différence attribuée à la répulsion coulombienne dont l'énergie est notée  $U$ <sup>6</sup>. Or, la DFT est une théorie de l'état fondamental. Lors d'un calcul de structure de bandes effectué en DFT, tous les états situés au dessus du niveau de Fermi sont des états vides. Le peuplement d'un état initialement calculé comme vide a pour conséquence, *via* la modification de la densité électronique qui intervient dans l'hamiltonien, de modifier son énergie. En conséquence, la largeur de la BI calculée avec les approximations de la DFT standard ne peut pas prétendre à reproduire la valeur expérimentale de la BI des solides. Si l'objectif est un calcul autocohérent de la largeur de la BI, il est nécessaire de faire appel à des théories d'ordre supérieur qui tiennent explicitement compte des interactions à plusieurs corps et des états excités (par exemple, la théorie GW ; HEDIN, 1965). Il a certes été observé que la DFT permet souvent d'obtenir une bonne approximation de la largeur de la BI dans les solides isolants constitués d'éléments à couche fermée. Cependant, ce n'est pas systématique même dans ces systèmes apparemment simples. Ainsi, la Figure 10 présente la structure de bande de la calcite modélisée par SKINNER *et al.* (1994) en DFT-LDA, ainsi qu'une courbe de DEE et le spectre XPS expérimental avec lequel la DEE est comparée. La largeur de la BI ( $\approx 4,4$  eV) est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale mesurée par REELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons réfléchis),  $\approx 6,0$  eV.

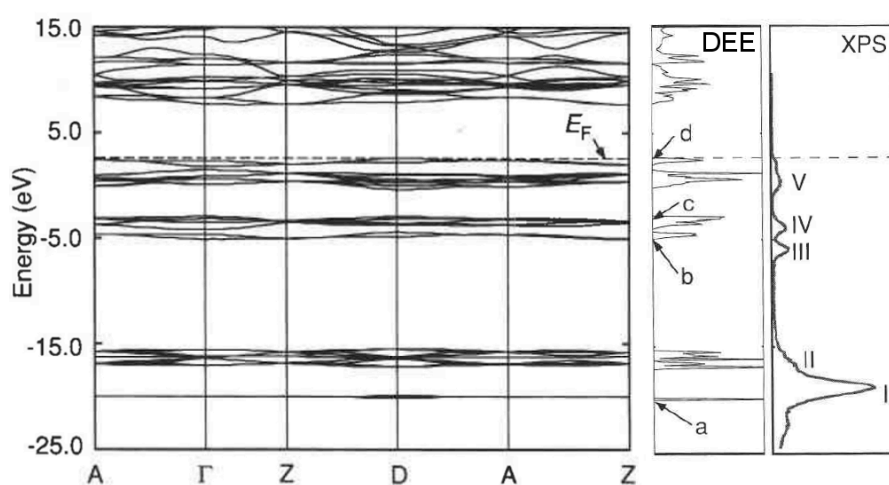


Figure 10 : Structure de bandes, densité d'états électroniques et spectre XPS de la calcite, d'après SKINNER *et al.* (1994). Les points a et b correspondent aux orbitales moléculaires liantes et antiliantes O(2s)-C(2s-2p) du carbonate ; l'état c est un état hybride dégénéré ; le point d est pratiquement exclusivement de caractère O(2p)

De manière générale, la qualité de l'approximation de la largeur de BI est encore plus faible lorsque le solide contient des éléments de transition (systèmes à corrélations fortes). La pyrite FeS<sub>2</sub> est un composé ionocovalent de fer (II) dans lequel le fer est sous forme bas-spin. Le solide est donc diamagnétique. C'est, en outre, un semi-conducteur à BI étroite de

<sup>6</sup> Les états occupés voient donc le potentiel de  $d^{n-1}$  électrons quand les états excités voient celui de  $d^n$  électrons.

$\approx 0,95$  eV (EYERT *et al.*, 1998). La structure électronique de la pyrite a été étudiée par de très nombreux auteurs, mais la première étude réalisée à l'aide de la DFT est celle de ZENG & HOLZWARTH (1994). En DFT, la pyrite est bien obtenue comme un isolant, mais la largeur de la BI varie beaucoup suivant les auteurs et est toujours sous estimée. En GGA, elle varie par exemple entre 0,30 eV (ZENG & HOLZWARTH, 1994) et 0,80 eV (VON OERTZEN *et al.*, 2005).

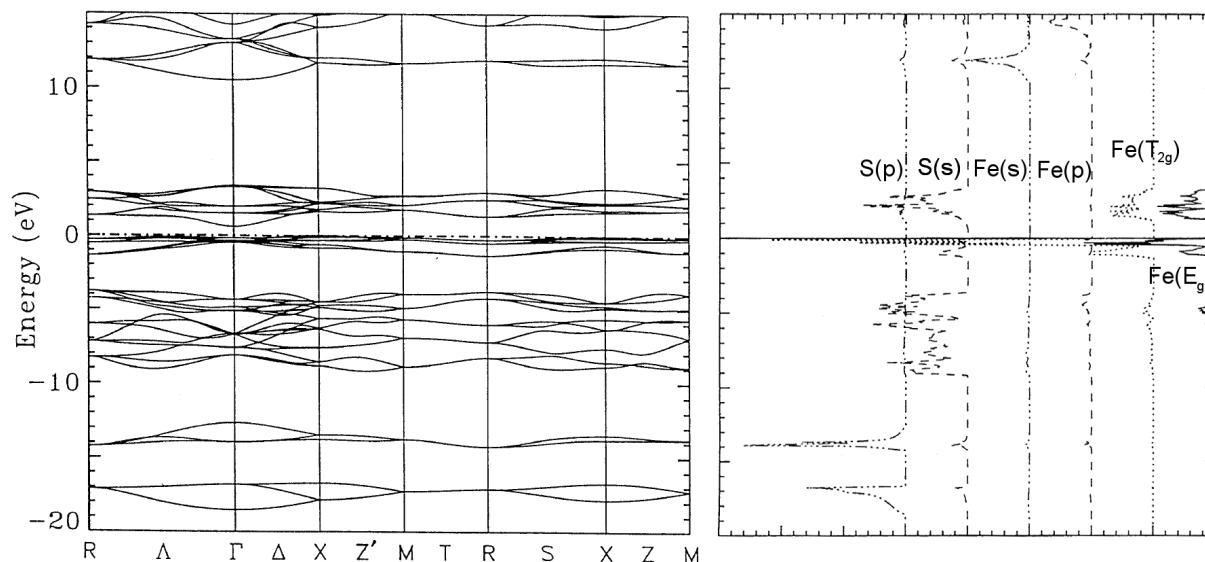


Figure 11 : Structure de bandes et DEEP de la pyrite, d'après ZHAO *et al.* (1993). Ces résultats sont sensiblement identiques à ceux de ZENG & HOLZWARTH (1994).

Afin de permettre à la DFT de prédire une largeur de BI en accord avec l'expérience même dans les solides à corrélation forte, des corrections des  $F_{XC}$  ont été proposées, dont la plus populaire est la DFT+ $U$  que nous avons présentée dans la section 2.3 p. 127. Dans cette approximation, les paramètres  $U$  et  $J$  sont utilisés comme facteurs correctifs ; ils ont pour effet de stabiliser les orbitales localisées peuplées vis-à-vis des orbitales vides et donc de corriger la largeur de la BI. Cependant,  $U$  et  $J$  ne peuvent pas être déterminés de manière autocohérente, puisque ce ne sont pas des paramètres variationnels. De plus, bien que le  $U$  puisse être calculé dans des modèles simplifiés à l'aide d'un modèle de réponse linéaire (PICKETT *et al.*, 1998), ce n'est pas le cas de  $J$  (COCOCCIONI *et al.*, 2003). Aussi, il n'est pas possible de savoir si l'état électronique obtenu pour un jeu de paramètres  $U$  et  $J$  donné constitue bien l'état fondamental du système. Les valeurs de  $U$  et de  $J$  pour un système donné sont généralement déterminées empiriquement, par ajustement de la structure électronique sur des spectres de photoémission (COCOCCIONI, 2002) et souvent réutilisées dans d'autres études portant sur des systèmes similaires (par exemple JIANG & GUO, 2004) ; dans certains cas,  $U_{\text{eff}} = U - J$  est même utilisé comme un paramètre ajustable, autre sans justification que d'augmenter la qualité de l'accord théorie - expérience sur des quantités pourtant difficiles à relier à la description de la corrélation en LDA (ou en GGA)<sup>7</sup>, comme par exemple le module d'incompressibilité (SHI *et al.*, 2009).

A l'exception de la largeur de la BI, la LDA (et la GGA) permet généralement de prédire la structure des solides avec une bonne précision. Par exemple, si le calcul tient

<sup>7</sup> Qui, on le rappelle, sont les seules erreurs que la DFT+ $U$  a vocation à corriger



compte de l'ordre antiferromagnétique, les propriétés structurales de FeO (pourtant considéré comme un système problématique) sont correctement reproduites, en particulier l'existence de la distorsion rhomboédrique et sa dépendance à la pression. De plus, d'après NORMAN (1990), les spectres obtenus par XPS sont plus proches des DEE obtenues par LDA/GGA, que de celles obtenues avec d'autres méthodes de calcul prévues pour corriger la largeur de cette BI, dont LDA+ $U$  (à l'exception bien entendu de la largeur de la BI).

Il semble donc que le problème majeur de la LDA (GGA) ne soit en fait que la sous-estimation de la largeur de la BI, qui est un problème purement spectroscopique. On notera d'autre part qu'une largeur de BI correcte a pu être calculée en LDA dans le cas de NiO par différence énergétique entre une supermaille dans laquelle tous les sites de Ni possèdent 8 électrons  $d$  et une supermaille dans laquelle un site Ni possède 9 électrons et les autres 8 (NORMAN & FREEMAN, 1986). Cependant, un problème spécifique se pose lorsque l'état fondamental prédit en DFT ne possède pas du tout de BI. Sans BI, il n'y a pas de différence d'énergie entre les états occupés et les états vides. Cela rend impossible d'appliquer une correction de  $U$  sans ambiguïté (NORMAN, 1990). En effet, l'application d'une correction de  $U$  dans un système possédant des bandes métalliques a souvent pour conséquence de créer une séparation artificielle entre les états occupés et les états vides appartenant à une même bande. Il y a alors apparition d'une BI, mais l'état fondamental obtenu est souvent complètement différent de celui obtenu en LDA, comme l'illustre le cas de FeO (MAZIN & ANISIMOV, 1997).

Il est par ailleurs important de rappeler que l'existence d'une bande métallique en DFT n'est pas une condition suffisante pour affirmer que le solide est prédit comme étant *conducteur*. En effet, la conduction implique un phénomène de transport et fait donc appel, en plus de la densité d'états au niveau de Fermi, à la mobilité de ces électrons, quantité dont le calcul est hors de portée de la DFT statique. Cela a été montré par COCOCCIONI *et al.* (2003), dans leur étude en DFT-GGA de la structure électronique de la fayalite. La fayalite est un minéral, le membre le plus riche en fer de la famille des olivines de formule  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  de structure orthorhombique. C'est un isolant de Mott qui possède un ordre antiferromagnétique à  $T_N \approx 65$  K. Les atomes de fer y occupent le centre d'octaèdres distordus formés par les atomes d'oxygène qui sont portés par les groupes  $\text{SiO}_4$ . La structure électronique obtenue en GGA ne semble pas compatible avec la nature d'isolant électrique du solide, comme dans le cas des oxydes de métaux de transition. En effet, la DEE est non nulle au niveau de Fermi. Cela est dû à la présence de deux bandes métalliques appartenant aux états  $d$  du fer. Cependant, ces bandes étant faiblement dispersées, les états associés sont très localisés : c'est donc le cas classique d'un système à corrélations fortes. A l'aide du modèle de Hubbard, les auteurs calculent la valeur de l'énergie de répulsion interélectronique au niveau des atomes de fer et montrent qu'elle est supérieure à la dispersion des bandes métalliques. L'énergie cinétique des électrons peuplant ces bandes n'est pas suffisante pour surpasser la répulsion interélectronique : ils subissent une localisation de Mott, ce qui explique pourquoi le solide est isolant. Il n'y a donc pas d'incompatibilité intrinsèque entre la présence de bandes métalliques dans un solide calculé en DFT et un caractère isolant du solide réel. Dans ce travail, un solide possédant de telles propriétés sera donc appelé *isolant à bandes métalliques*.

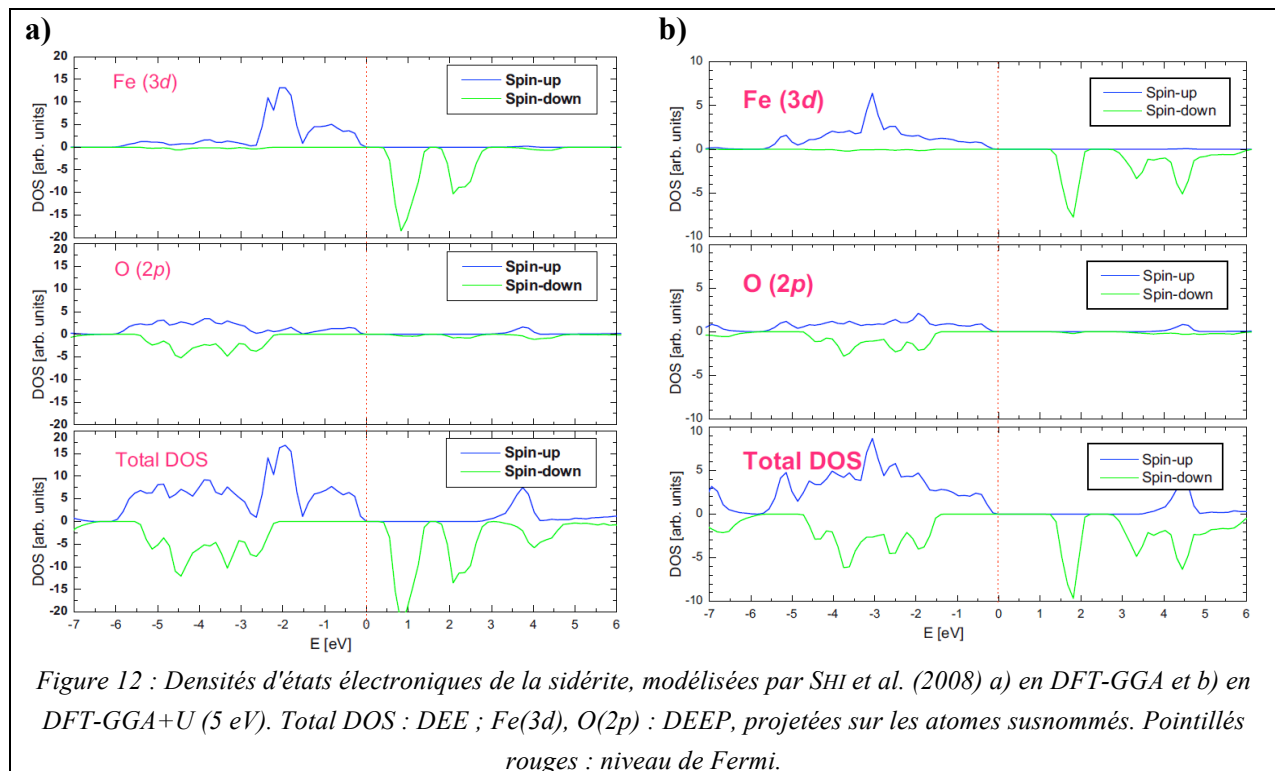
## 7. Modélisation *ab initio* de la sidérite massive : structure et propriétés physiques

La sidérite est un solide dont les propriétés électroniques et magnétiques ont fait l'objet d'une attention particulière dans la littérature (cf. chapitre 1). Cependant, elle n'a été étudiée à l'aide de la DFT que très récemment (2008 et 2009) et sa structure électronique n'est toujours pas clairement résolue ; c'est ce que nous allons montrer dans le paragraphe 7.1, dans lequel nous résumons et critiquons brièvement les trois seules études existant, à notre connaissance, dans la littérature. Initialement, le calcul de la structure d'équilibre de la sidérite, de son énergie totale et la vérification de la cohérence de l'outil de calcul au regard des données expérimentales qui sont présentés au paragraphe 7.2 étaient envisagés comme une étape préliminaire de routine avant d'aborder l'étude de supermailles (surfaces et interfaces). Cependant, la structure électronique de la sidérite présente en DFT des propriétés particulières qui sont présentées au paragraphe 7.3. En particulier, l'influence de la symétrie numérique sur le déroulement et le résultat du calcul, présentée au paragraphe 7.4, compromettrait sérieusement les études de supermailles. La résolution de ces problèmes a demandé une étude poussée de la structure électronique de la sidérite massive, car aussi loin que nous ayons poussé nos recherches, nous n'avons jamais trouvé la moindre évocation dans la littérature portant sur la modélisation de la sidérite en DFT des problèmes que nous avons rencontrés.

### 7.1. Etat de l'art de la modélisation en DFT de la sidérite

SHI *et al.* (2008) étudient *ab initio* les propriétés à haute pression de la sidérite (voir chapitre 1, paragraphe 1.5., p. 17). Pour ce faire, les auteurs utilisent le code de calcul VASP (base d'ondes planes et pseudopotentiels PAW) et la fonctionnelle PW91 (PERDEW & WANG, 1991), qui est corrigée dans le formalisme DFT+ $U$  avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV, valeur classique de la corrélation dans les composés de fer d'après ces auteurs. Ils montrent que pour  $4 < U < 6$  eV, la valeur de  $U$  n'a que très peu d'influence sur le volume d'équilibre de la sidérite, qui est surestimé de 2 % pour  $U_{\text{eff}} = 4$  eV. En bon accord avec les données expérimentales de ZHANG *et al.* (1998), SHI *et al.* (2008) observent que la compression de la sidérite est anisotrope : la compressibilité est plus élevée le long de l'axe  $c$  de la maille hexagonale car la liaison C-O appartenant au plan  $(a,b)$  est beaucoup rigide que la liaison Fe-O. La DFT reproduit l'existence de la transition haut-spin bas-spin que la sidérite effectue à  $\approx 50$  GPa (MATTILA *et al.*, 2007), mais la valeur de la pression de la transition est fortement sous-estimée, à 28 GPa pour  $U_{\text{eff}} = 4$  eV (15 GPa pour  $U_{\text{eff}} = 0$  eV  $\equiv$  GGA). Les auteurs montrent ainsi que la correction de  $U$ , quelle que soit sa valeur, ne permet pas d'obtenir une valeur de la pression de transition en bon accord avec l'expérience. D'autre part, l'évolution du volume de maille en fonction de la pression hydrostatique calculée pour  $U_{\text{eff}} = 4$  eV est ajustée à l'aide d'une équation d'état de Birch-Murnaghan ( $K_0 = 114$  GPa,  $K_0' = 3,99$  GPa), dont les auteurs estiment qu'elle est en bon accord avec l'expérience. Enfin, les auteurs étudient la structure électronique de la sidérite à l'aide de courbes de DEE (*Total DOS*) et de DEEP (*Fe(3d)* et *O(2p)*), qui sont reproduites Figure 12. Il est cependant important de remarquer que ces résultats sont erronés : la position du niveau de Fermi sur la Figure 12 est incompatible avec le bilan de la population électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Dans le chapitre 1, il est montré que le dernier état peuplé dans la sidérite possède un caractère  $3d_{\text{down}}$ , que ce soit expérimentalement ou dans les modèles d'ion libre en champ cristallin. Il devrait donc y avoir une contribution

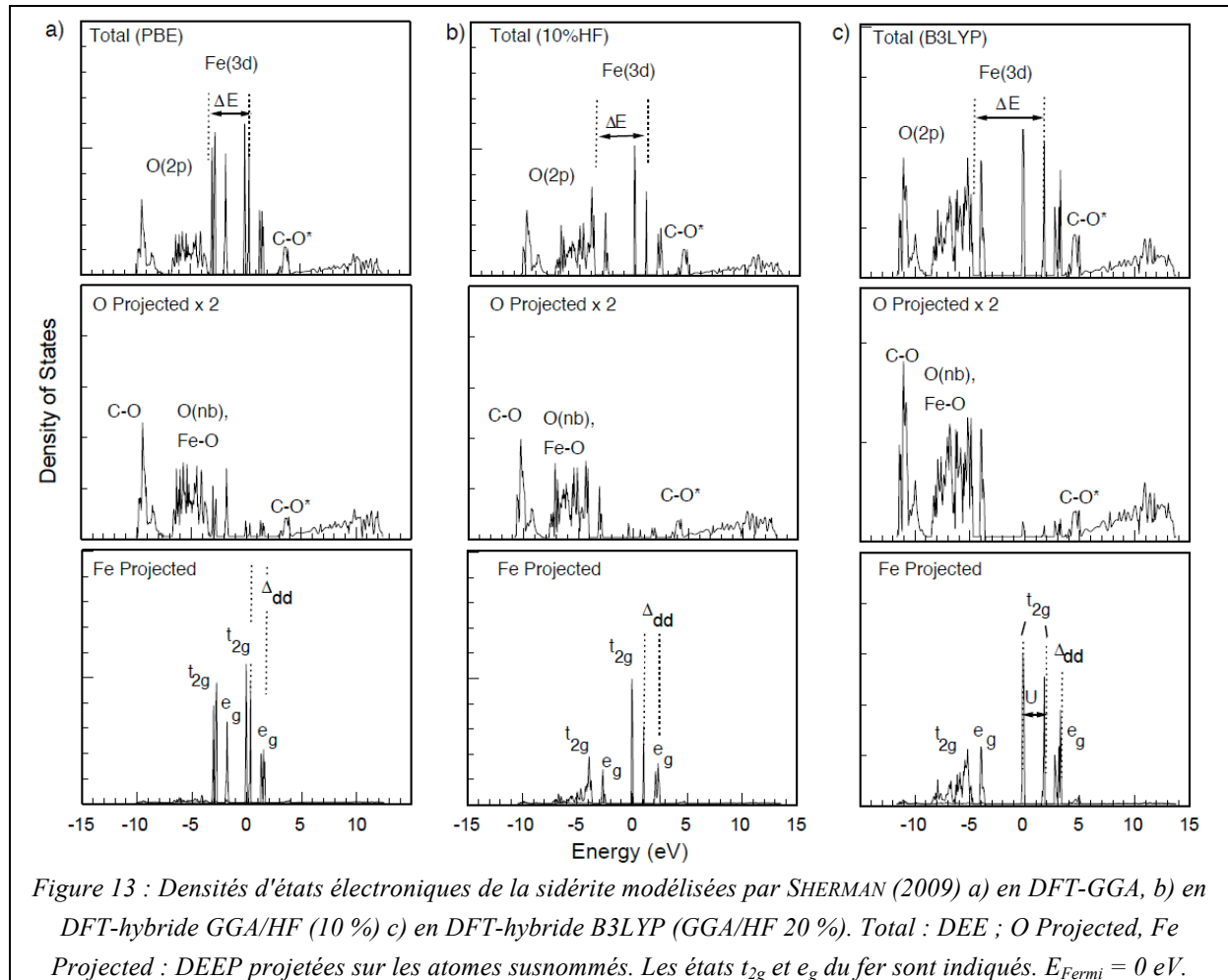
des niveaux  $3d_{down}$  en dessous du niveau de Fermi. Cette contribution correspond au pic de densité de « spin-down » localisé à  $\approx 1$  eV au dessus du niveau de Fermi sur la Figure 12a et à  $\approx 1,7$  eV sur la Figure 12b. Les conséquences de cette erreur de positionnement du niveau de Fermi dans l'article sont forcément incertaines, mais il semblerait que, du fait de cette erreur, les largeurs de BI proposée par SHI *et al.* (2008) aient été mesurées entre deux niveaux situés en dessous du niveau de Fermi. L'article ne précise pas si c'est le code de calcul ou les auteurs eux-mêmes qui ont positionné le niveau de Fermi, ni comment ont été calculés les DEEP, ni ce qui a été utilisé comme paramètre de calcul pour la symétrie numérique<sup>8</sup>. Dans ces conditions, l'ensemble du travail est sujet à caution.



SHERMAN (2009) compare des spectres d'absorption et d'émission des rayons X obtenus au seuil K de l'oxygène avec des diagrammes de densité d'états électroniques, qui sont présentées Figure 13. Les calculs sont réalisés avec le code CRYSTAL06 (base de gaussiennes) avec la polarisation de spin et un arrangement antiferromagnétique des spins dans la maille. En GGA(PBE) (Figure 13a), la densité électronique de la sidérite antiferromagnétique est non nulle au niveau de Fermi, ce qui signifie pour l'auteur que la sidérite est prédite comme étant métallique. La comparaison entre la DEE et la DEEP du fer permet d'identifier que c'est le niveau  $t_{2g}$  du fer qui chevauche le niveau de Fermi. L'auteur montre qu'il est possible de faire apparaître une BI dans le niveau  $t_{2g}$  en utilisant une  $F_{XC}$  hybride, la largeur de la BI étant fonction de la proportion d'échange exact (échange de HF) utilisée (respectivement 10 % dans la Figure 13b et 20 % ( $F_{XC}$  B3LYP) dans la Figure 13c). Il précise qu'avec 10 % d'échange exact, la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé O(2p) et le premier niveau vide Fe(3d) est en bon accord avec la valeur expérimentale, qu'il

<sup>8</sup> Les auteurs ayant utilisé le code VASP, il est cependant vraisemblable qu'ils aient laissé le code de calcul trouver et appliquer automatiquement la symétrie numérique.

estime par ailleurs à l'aide de spectres d'absorption et d'émission des rayons X obtenus au seuil K de l'oxygène dans la sidérite ( $\Delta E = 4,4$  eV). Pour cette raison, l'auteur estime que la structure électronique de la sidérite est correctement reproduite à l'aide de la  $F_{XC}$  hybride à 10 % d'échange exact ; la sidérite serait donc un isolant de Mott avec une largeur de BI de 1,2 eV.



Cependant, pour autant qu'on puisse en juger sur ces figures, il semble que l'auteur ait situé la BI entre deux niveaux d'énergie qui sont séparés par la distorsion trigonale. Nous avons en effet décrit dans le chapitre 1 (cf. figure 3 p. 19), dans l'approximation du champ cristallin, comment la dégénérescence du niveau  $t_{2g}$  dans la sidérite est partiellement levée par la composante trigonale du champ en deux sous-niveaux  $e$  et  $a$ , le niveau  $e$ , doublement dégénéré, étant plus bas en énergie que le niveau  $a$ , avec une séparation  $\Gamma \approx 0,2$  eV. Cela semble correspondre à ce qui est observé sur la DEEP du fer, Figure 13a, le niveau  $t_{2g}$  étant séparé en deux pics très proches mais bien distincts. L'addition d'une proportion d'échange exact dans la fonctionnelle a pour effet d'augmenter la séparation entre ces deux pics, mais les hauteurs relatives des pics sur la figure semblent refléter une constance des dégénérescences de ces niveaux lorsque la fonctionnelle change. Comme on l'a vu, le dernier niveau peuplé est doublement dégénéré mais peuplé par un seul électron. L'état fondamental obtenu en GGA étant, selon l'auteur, métallique, il l'est donc vraisemblablement aussi avec les autres fonctionnelles ; si c'est bien le cas, la BI rapportée par l'auteur est erronée, ainsi que ses

conclusions relatives à l'effet de la fonctionnelle B3LYP par rapport à la GGA. Malheureusement, il est impossible de juger avec certitude de ce fait sur ces figures, à cause d'une échelle inappropriée pour voir ces détails cruciaux.

BLANCHARD *et al.* (2009) utilisent la DFT-GGA (PBE) pour calculer *ab initio* les modes de vibration du réseau (phonons) dans la sidérite, l'hématite et la pyrite afin d'en déduire les facteurs de fractionnement isotopique du fer dans ces minéraux. Ils utilisent pour cela le code PWSCF (ondes planes et pseudopotentiels ultras doux) pour optimiser la géométrie, puis la DFPT (BARONI *et al.*, 2001) et le code PHONON pour calculer les fréquences des phonons au point  $\Gamma$ . Les auteurs estiment obtenir un bon accord entre les données structurales expérimentales et modélisées de la sidérite, ainsi qu'un bon accord entre les fréquences des modes de vibration théoriques et expérimentales. On notera cependant l'absence de description de la structure électronique de la sidérite.

Aucune des trois études présentées précédemment ne propose de structure de bande de la sidérite. Il est donc impossible de discuter de la validité des structures électroniques qu'ils ont obtenues. Or, cette discussion est nécessaire, car les propriétés qu'ils étudient découlent de la bonne description des propriétés électroniques de la sidérite.

## 7.2. Modélisation des propriétés physiques de la sidérite

### 7.2.1. Spin de l'atome de fer et arrangement magnétique

Le Tableau 1 présente les résultats du calcul autocohérent de la densité électronique de la maille primitive rhomboédrique de la sidérite massive (Figure 2a, p. 133) en fonction des paramètres de calcul. On prendra garde au cours de ce travail à différencier les notions de *spin ionique*  $S_I$  et *spin de maille*  $S_M$ . Le spin ionique, lorsqu'il est exprimé en unité d'électrons, est la différence entre le nombre d'électrons *up* et d'électrons *down* portés par cet ion et prend la forme d'un nombre entier affecté d'un signe + ou -. Le spin de maille, exprimé aussi en unité d'électrons, est égal à la moitié de la différence entre l'intégrale de la densité des électrons de spin + et celle de spin -, soit

$$S_M = \frac{1}{2} \cdot (\int \rho_+ \cdot dV - \int \rho_- \cdot dV) = \frac{1}{2} \cdot (N_+ - N_-) \quad (12)$$

avec  $(\rho_+ + \rho_-)$  la densité électronique totale et  $(N_+ + N_-)$  le nombre d'électrons dans une maille. Les  $S_I$  étant obtenus par projection,  $S_M$  est approximativement<sup>9</sup> égal à la somme des  $S_I$ .

Les différents cas présentés dans le Tableau 1 correspondent à différentes combinaisons initiales de  $S_I$  et  $S_M$ . Lorsque les  $S_I$  sont nuls (cas n°1), les ions sont dans une configuration électronique bas-spin : tous les électrons de l'atome de fer sont appariés. Lorsque les  $S_I$  sont égaux à 2h (cas n°2 et n°3), les ions sont dans une configuration électronique haut-spin, qui respecte la première règle de Hund pour les atomes libres. Si les  $S_I$  sont tous dans le même sens (cas n°2),  $S_M$  est non nul et l'arrangement est dit ferromagnétique (FM). Dans le cas particulier n°3,  $S_M$  est nul parce que les spins ioniques changent alternativement de sens le long de l'axe d'ordre 3 de la maille ; cet arrangement des  $S_I$

<sup>9</sup> Il peut y avoir quelques pertes si la base de fonctions sur laquelle la projection est effectuée est trop petite.

correspond à l'arrangement expérimental des moments magnétiques et est dit antiferromagnétique (AFM). On remarquera que la symétrie numérique imposée est plus faible que la symétrie cristalline. En effet, l'une des opérations du groupe R-3c transforme un atome de fer en l'autre et impose aux  $S_I$  de ces deux atomes d'être identiques, ce qui correspond à une configuration FM. Pour pouvoir calculer la configuration AFM, il est donc nécessaire de supprimer cette opération de symétrie, la symétrie numérique devenant alors R-3.

Les résultats mettent en évidence que les solutions haut-spin sont énergétiquement plus stables de 0,19 eV/atome que la solution bas-spin. La solution bas-spin correspond donc à un état excité de la sidérite.

Tableau 1 : Energie de la maille primitive de la sidérite pour différentes options de calcul.  $E_c^*$  est l'énergie de cohésion non corrigée de l'énergie de point zéro.

Cas n°	$S_I$ ( $\hbar$ )	Symétrie numérique	$S_M$ ( $\hbar$ /maille)	$E_c^*$ (eV/atome)	$F_{\max}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	Pression (GPa)
<b>Exp<sup>t</sup>.</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>0</b>	<b>5,428</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
1	0	R-3c	0	5,346	0,96	-13,8
2	2	R-3c	4	5,535	0,20	0,6
3	2	R-3	0	5,529	0,25	0,6

Entre les deux solutions haut-spin, on constate que l'arrangement de spin AFM est énergétiquement plus élevé que l'arrangement de spin FM alors que la sidérite est expérimentalement connue pour être antiferromagnétique (cf. p. 15). Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, le dernier niveau électronique peuplé de la sidérite possède des propriétés originales. Il s'agit d'un doublet orbitalaire, dont la dégénérescence est levée à la fois par le couplage spin-orbite (CSO) et par l'interaction d'échange entre sites de fer. Or, la prise en compte du CSO dans le cadre de la DFT n'est pas compatible avec une application à un système étendu (plus d'une dizaine d'atomes) car cela rend les calculs extrêmement longs et lourds. Le CSO ne sera donc pas pris en compte dans notre modèle de calcul, que nous souhaitons pouvoir ensuite appliquer au calcul de surfaces, qui sont des systèmes étendus. Les calculs ont donc été réalisés dans le cadre de l'approximation de la polarisation de spin. Dans cette approximation, les moments magnétiques des ions ne sont donc pas calculés, ni, *a fortiori*, l'énergie d'interaction entre ces moments. Or, cette interaction contribue, avec l'interaction d'échange, à l'apparition de l'ordre magnétique. Le modèle de polarisation de spin n'a donc aucune raison de pouvoir prédire correctement l'ordre magnétique de l'état fondamental. Cela explique le désaccord apparent entre modélisation et expérience. En conséquence, parler par exemple de *propriétés magnétiques* (ferromagnétiques ou antiferromagnétiques) est, dans une certaine mesure, un abus de langage. C'est pourquoi, dans ce travail, on utilise le terme *arrangement magnétique* : il implique seulement que les  $S_I$  et  $S_M$  sont compatibles avec l'ordre magnétique considéré.

La faible différence énergétique observée entre les arrangements FM et AFM est due à la fraction de la partie d'échange de l'Hamiltonien qui est prise en compte dans le modèle. En effet, l'énergie d'échange est plus importante dans l'arrangement FM que dans l'arrangement

AFM, car les électrons présents sur deux sites de fer premiers voisins (appartenant à des plans (0001) différents) possèdent le même spin et peuvent donc s'échanger, par opposition au cas AFM. On la notera  $E_{\text{EX}}$  et elle est égale à 0,006 eV/atome

### 7.2.2. Estimation de l'énergie d'excitation électronique à température ambiante

Nous avons montré dans le chapitre 1 que l'état fondamental de l'ion Fe dans la sidérite n'est non dégénéré que lorsque la température est inférieure à 20 K. Au-dessus de cette température, BECQUEREL & VAN DEN HANDEL (1939) montrent qu'il y a peuplement progressif d'(au moins) un autre niveau d'énergie, dégénéré et magnétique. A l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann et en utilisant les niveaux énergétiques proposés par ZHOU & YIN (1993), il est possible de calculer le taux d'occupation à température finie de chacun de ces niveaux. A température ambiante (Figure 14), tous les niveaux issus de la levée de dégénérescence du niveau fondamental  $^5E_1$  du fer (cf. chapitre 1, figure 3 p. 19) par le couplage spin-orbite sont peuplés, contrairement aux deux niveaux dégénérés  $^5A_1$  et  $^5E$  (et dont la levée de dégénérescence par le CSO est inconnue) qui sont situés beaucoup plus haut en énergie. Rappelons qu'en prenant pour référence l'énergie du niveau fondamental, l'énergie du niveau A2(4) est  $5\lambda = 0,060$  eV et celle du niveau  $^5A_1$  est  $\Gamma = 0,186$  eV (avec les notations du chapitre 1). A  $T = 8$  K, seul l'état fondamental est peuplé (99 % de taux d'occupation), mais dès  $T = 16$  K le premier état excité, dont le moment magnétique inverse de celui de l'état fondamental (CHOUDHARY *et al.*, 1972), est peuplé à 10 % en bon accord phénoménologique avec les résultats de BECQUEREL & VAN DEN HANDEL (1939). Lorsque la température est égale à celle de Néel (on rappelle que  $T_N \approx 38$  K), l'état fondamental est peuplé à 70 %, le premier état excité à 29 % et le deuxième état excité A2(1) (premier état non magnétique) à 1 %. L'énergie interne d'excitation électronique associée à cette distribution à 300 K est de 0,65 eV par ion Fe, ce qui contribue pour 1,6 kJ.mol<sup>-1</sup> à l'énergie interne de la sidérite, soit 0,003 eV/atome.

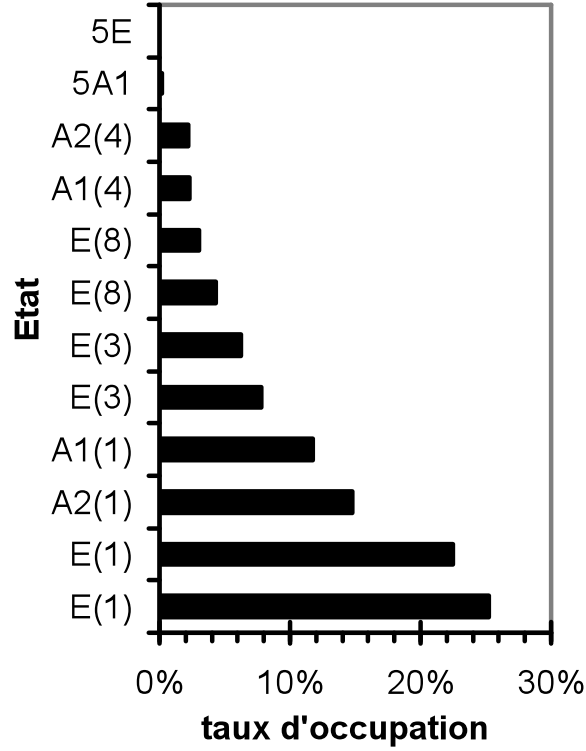


Figure 14 : Population des états électroniques de la sidérite à 300 K, placés par ordre croissant en énergie.

### 7.2.3. Estimation de l'énergie de couplage magnétique

Nous allons maintenant estimer l'ordre de grandeur de l'approximation faite sur l'énergie de l'état fondamental dans l'approximation de la polarisation de spin. La transition antiferromagnétique-paramagnétique observée à  $T_N$  est une transition ordre/désordre dans les moments magnétiques des atomes et il est possible d'estimer un ordre de grandeur de l'énergie associée à ce couplage.

Le cristal peut être dans deux phases distinctes, l'état AFM (antiferromagnétique) ordonné et l'état P (paramagnétique) désordonné. A  $T_N$ , les enthalpies libres de ces deux phases sont donc égales, ce qui veut dire que

$$H_{AFM} - T_N \cdot S_{AFM} = H_P - T_N \cdot S_P \quad (13)$$

avec  $H_{AFM}$  ( $H_P$ ) l'enthalpie et  $S_{AFM}$  ( $S_P$ ) l'entropie de du système AFM (P). Il vient alors que

$$H_{AFM} - H_P = - T_N \cdot (S_P - S_{AFM}). \quad (14)$$

La différence ( $S_P - S_{AFM}$ ) est la variation de l'entropie entre un état totalement ordonné et un état totalement désordonné ; elle est de l'ordre de grandeur de  $R$  (constante des gaz parfaits), ce qui amène

$$H_{AFM} - H_P = - T_N \cdot R. \quad (15)$$



La différence d'enthalpie entre les deux états est donc d'environ  $-0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit  $-0,003 \text{ eV/atome}$ . Considérons que cette enthalpie est la somme des interactions de paires entre les moments magnétiques (modèle de Heisenberg). Comme l'arrangement FM se déduit de l'arrangement AFM par un renversement du sens de la moitié des moments magnétiques, il est raisonnable de supposer qu'en ordre de grandeur l'énergie de l'arrangement paramagnétique est la moyenne des énergies des arrangements FM et AFM, soit

$$H_{\text{AFM}} - H_{\text{P}} = H_{\text{P}} - H_{\text{FM}}. \quad (16)$$

On en déduit que la différence d'énergie magnétique  $H_{\text{AFM}} - H_{\text{FM}}$  a pour ordre de grandeur  $-0,006 \text{ eV/atome}$ , du même ordre mais de signe opposé à l' $E_{\text{EX}}$  qui stabilise la configuration FM par rapport à la configuration AFM. Par conséquent, le résultat obtenu avec CASTEP est compatible avec la réalité expérimentale selon laquelle l'état AFM est le plus stable. En conclusion, les différences énergétiques entre FM et AFM sont faibles à la fois au regard des objectifs de notre étude et des autres sources d'erreur dans les calculs *ab initio*. De ce fait, nous étudierons autant que possible ces deux configurations.

#### 7.2.4. Energie et enthalpie de formation

Le Tableau 2 présente les  $E_{\text{C}}^{*10}$  calculées *ab initio* ainsi que les  $E_{\text{C}}$  expérimentales corrigés à 0 K de la sidérite, de l'hématite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ainsi que des corps purs les constituant pris dans leur état standard à température ambiante, soit  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Fe}(\text{s})$  métallique et  $\text{C}(\text{s})$  graphite. Si les erreurs sur  $\text{O}_2(\text{g})$  (11 %) et  $\text{C}(\text{s})$  (8 %) sont typiques de la précision de la DFT, celle sur  $\text{Fe}(\text{s})$  (24 %) est grande. Cependant, dans le cas de la sidérite, l' $E_{\text{C}}^{*}$  est en très bon accord avec la valeur expérimentale (2 % d'erreur) : c'est révélateur de la mauvaise transférabilité du pseudopotentiel du fer, qui semble être bon pour décrire les systèmes de Fe(II) ou de Fe(III), comme le montre le bon accord des  $E_{\text{C}}^{*}$  de la sidérite et de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2,4 %), mais mauvais pour décrire les systèmes de Fe(0).

Nous avons calculé avec CASTEP l' $E_{\text{PZ}}$  de la sidérite, afin de vérifier son effet sur l'énergie de cohésion. Avec un  $E_{\text{PZ}} = 0,100 \text{ eV/atome}$ ,  $E_{\text{C}}(\text{FeCO}_3) = 5,435 \text{ eV}$  et l'accord avec l'expérience devient alors pratiquement parfait ( $\approx 0,1 \%$  d'erreur). Un tel accord est inhabituel en DFT et est probablement fortuit.

---

<sup>10</sup> On rappelle que la contribution de l' $E_{\text{PZ}}$  est négligée dans l'expression de  $E_{\text{C}}^{*}$ .

Tableau 2 : Comparaison des  $E_C^*$  théoriques (non corrigées de l' $E_{PZ}$ ) et des  $E_C$  expérimentales corrigées à 0 K de la sidérite, de l'hématite et des composés les constituant dans leur état standard à 0 K.

Composé	$E_C^*$ CASTEP (eV/atome)	$E_C$ exp. (eV/atome)	$\Delta E_C$ (eV/atome)
$FeCO_3$	5,535	5,428	0,107
$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	5,045	4,927	0,118
$Fe(s)$	5,327	4,281	1,046
$O_2(g)$	2,843	2,557	0,286
$C(s)$	7,960	7,370	0,591

L'enthalpie  $H$  à température nulle et pression donnée (issue du calcul) des composés du Tableau 2 s'obtient, à partir de l'énergie de cohésion, par la relation

$$H = -E_C + p.V, \quad (17)$$

avec  $p$  la pression hydrostatique et  $V$  le volume de maille. A pression hydrostatique faible ( $< 1$  GPa), on peut négliger en première approximation le produit  $p.V$  dans les solides<sup>11</sup>. A partir des enthalpies de  $Fe(s)$ ,  $O_2(g)$  et  $C(s)$ , on peut calculer *ab initio* l'enthalpie de formation standard à 0 K de la sidérite, comme

$$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}(FeCO_3) = H(FeCO_3) - [H(Fe(s)) + H(C(s)) + 3/2.H(O_2(g))]. \quad (18)$$

Comme l'état standard de l'oxygène est le gaz parfait, le produit  $p.V$  pour une mole vaut  $R.T$  et s'annule donc à 0 K. Compte tenu de l'équation ( 17 ) et en négligeant les corrections d' $E_{PZ}$ , l'équation ( 18 ) devient

$$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}(FeCO_3) = E_C^*(Fe(s)) + E_C^*(C(s)) + 3/2.E_C^*(O_2(g)) - E_C^*(FeCO_3), \quad (19)$$

soit  $\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}(FeCO_3)_{\text{CASTEP}} = -564,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Pour pouvoir être comparée à la valeur *ab initio* précédente, la valeur expérimentale de l'enthalpie de formation standard de référence de la sidérite  $\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}(FeCO_3)_{\text{exp.}}$ , qui vaut  $-753,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (CHIVOT, 2004), doit être corrigée à 0 K par

$$\Delta_f H_{0\text{ K}}(FeCO_3)_{\text{exp.}} = \Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}(FeCO_3)_{\text{exp.}} + \int_{298,15 \rightarrow 0} \Delta C_p .dT, \quad (20)$$

avec  $\Delta C_p$  la différence de chaleur spécifique de la réaction. A 298 K,  $\Delta C_p = 4,61 \text{ J.mol}^{-1}$ . En première approximation, on supposera  $\Delta C_p$  constant entre 0 et 298 K et on obtient  $\Delta_f H_{0\text{ K}}(FeCO_3)_{\text{exp.}} = -754,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'incrément d'enthalpie est alors de  $1,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit 1 % de l'enthalpie de formation à 0 K ; bien que surestimée<sup>12</sup>, cette valeur est très petite et montre que l'approximation est suffisante. L'enthalpie de formation standard à 0 K de la sidérite calculée avec CASTEP est donc sous-estimée d'environ 25 % par rapport à la valeur

<sup>11</sup> Par exemple, à  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $p.V(FeCO_3) = 3.10^{-5} \text{ eV/atome}$ .

<sup>12</sup> Car le  $C_v$  de tous les corps diminue avec  $T$  pour atteindre 0 à température nulle.

expérimentale et cela est imputable à d'importantes erreurs dans les énergies de cohésion des références, en particulier Fe(s).

Afin d'éviter le recours à des valeurs en mauvais accord avec l'expérience (notamment celles de Fe(s) et C(s)), et mettant à profit l'existence de données expérimentales pour ces corps purs de référence, une autre valeur de l'enthalpie de formation de la sidérite est obtenue *via* un cycle thermodynamique utilisant l'énergie de cohésion de la sidérite *ab initio* et les enthalpies de sublimation ou de dissociation *expérimentales* des éléments purs dans leur état standard à 0 K (voir Annexe 2.2, tableau 12, p. 240). L'enthalpie de formation de la sidérite est calculée comme

$$\Delta_f H^*_{0\text{ K}}(\text{FeCO}_3) = H_{\text{sub}}(\text{C(s)}) + H_{\text{sub}}(\text{Fe(s)}) + 3/2 \cdot H_{\text{diss}}(\text{O}_2(\text{g})) - E_{\text{C}}(\text{FeCO}_3) \quad (21)$$

dans laquelle seule  $E_{\text{C}}(\text{FeCO}_3)$  est issue du calcul *ab initio*. On obtient alors  $\Delta_f H^*_{0\text{ K}}(\text{FeCO}_3) = -757,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Avec cette méthode, on retrouve un excellent accord avec la valeur expérimentale, comme c'était le cas pour les énergies de cohésion, puisque les bases de données thermodynamiques utilisées ont une grande cohérence interne. La qualité de cet accord est telle que la valeur absolue de l'erreur résiduelle ( $= 2,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est négligeable devant les énergies typiquement associées aux transformations chimiques, par exemple à la formation d'une liaison hydrogène ( $\approx 20 - 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cela devrait permettre de réaliser des études très précises.

Au-delà du calcul des chaleurs de réaction, il pourrait être utile d'accéder aussi à l'enthalpie libre, qui gouverne l'évolution des équilibres chimiques à  $T$  et  $p$  constantes. Pour la déterminer *ab initio*, il serait nécessaire d'étudier les modes collectifs de vibration du réseau (phonons) de chacun des composés de l'équilibre thermodynamique – ce qui donnerait également accès aux incréments d'enthalpie en température. Nous ne l'avons cependant pas réalisé dans le cadre de ce travail, car il est très coûteux en temps de calcul.

#### 7.2.5. Volume d'équilibre

Comme le Tableau 1 (p. 154) l'a mis en évidence, la pression et donc les contraintes ne sont pas nulles alors même que les paramètres de maille et positions atomiques que nous avons utilisés correspondent aux valeurs expérimentales. La recherche de la géométrie d'équilibre, c'est-à-dire les paramètres de maille et positions atomiques pour lesquels les contraintes et les forces sont nulles, est faite par optimisation de géométrie. Le Tableau 3 présente les paramètres de maille issus de l'optimisation de la géométrie des cas présentés Tableau 1. Dans les deux cas haut-spin ( $n^02$  et  $n^03$ ), les paramètres de maille sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales, avec des erreurs inférieures à 1 %. Un tel accord est surprenant au regard des incertitudes de la DFT ; il est fortuit car, la GGA est typiquement à l'origine d'erreurs sur les volumes optimisés de l'ordre de quelques pourcents. La solution bas-spin conduit à une erreur de près de 15 %, ce qui permet d'exclure ce jeu de paramètres, qui ne peut pas correspondre à l'état fondamental de la sidérite.

Tableau 3 : Structure de la maille primitive de la sidérite après optimisation de géométrie pour différents arrangements magnétiques imposés. Le volume expérimental est corrigé à 0 K.

Cas n°	Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	Paramètre de maille (Å)	Angle de maille (°)	d <sub>C-O</sub> (Å)	d <sub>Fe-O</sub> (Å)	E <sub>C</sub> (eV/atome)
<b>Exp<sup>t</sup>.</b>	<b>97,064</b>	<b>5,798</b>	<b>47,73</b>	<b>1,288</b>	<b>2,144</b>	<b>5,428</b>
1	82,864	5,378	49,57	1,291	2,002	5,247
2	97,346	5,748	48,39	1,290	2,142	5,436
3	97,446	5,768	48,10	1,290	2,142	5,431

#### 7.2.6. Equation d'état

Il est possible d'étudier *ab initio* l'effet de la pression sur le volume du solide : cette relation est l'équation d'état (EdE). Nous avons sélectionné les EdE de Birch-Murnaghan (MURNAGHAN, 1944 et BIRCH, 1947) et de VINET *et al.* (1986), dont les expressions sont données en Annexe 6, p. 245. L'EdE de Birch-Murnaghan est le modèle le plus commun dans la littérature et elle a notamment été utilisée pour modéliser le comportement à haute pression de la sidérite par ZHANG *et al.* (1998), puis par SHI *et al.* (2008)<sup>13</sup>. Nous utiliserons ici la formule à trois paramètres, qui tous trois représentent des valeurs à l'équilibre (c'est-à-dire pression nulle) : le volume V<sub>0</sub> d'une maille primitive rhomboédrique, le module d'incompressibilité K<sub>0</sub> et sa dérivée par rapport à la pression K<sub>0</sub>'. L'EdE de Vinet *et al.* est basée sur un modèle physique de la compressibilité des métaux, dans lequel l'énergie de cohésion a un grand rôle ; elle peut s'exprimer à l'aide des mêmes trois paramètres et ce modèle inclut de plus une relation entre l'énergie de cohésion et ces trois paramètres,

$$E_C = 9.K_0.V_0/[1,3(K_0'-1)]. \quad (22)$$

L'EdE de Vinet *et al.* permet, comme nous le verrons, une plus grande compréhension des propriétés physiques de la sidérite et sera utilisée pour cette raison.

La géométrie de la maille primitive de la sidérite à haut-spin (configuration FM) a été optimisée pour des pressions hydrostatiques allant de -3 à 80 GPa. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 en Annexe 1.2, p. 234. L'anisotropie de compression de la sidérite déjà observée par ZHANG *et al.* (1998) est reproduite par les calculs DFT ; cela avait été observé par SHI *et al.* (2008) et ne sera donc pas détaillé ici. La Figure 15 présente le volume de maille en fonction de la pression pour nos données ainsi que les données expérimentales de ZHANG *et al.* (1998). Les données expérimentales ont été acquises à température ambiante et ne peuvent donc pas être directement comparées aux résultats issus de calculs *ab initio*, puisque ces derniers sont effectués à température nulle. L'effet de la dilatation thermique entre 300 K et 0 K peut être calculé à l'aide des paramètres issus des ajustements de l'EdE de Birch-Murnaghan à haute température réalisés par ZHANG *et al.* (1998). Le Tableau 4 présente l'influence de cette dilatation sur le module d'incompressibilité et le volume d'équilibre obtenus par ZHANG *et al.* Le module d'incompressibilité augmente de près de 8 % entre 300 K et 0 K, ce qui n'est pas négligeable. Nous avons de même calculé l'influence de la

<sup>13</sup> Travaux publiés après que cette étude eut été réalisée.

température sur tous les couples de données expérimentales ( $p, V$ ). Cette correction est effectuée à l'aide de l'équation ( 23 ), dont le détail de la méthode de calcul est indiqué en Annexe 6, p.245.

$$V_{0K,P} = V_{T,P} \cdot \exp \left\{ -T \cdot [\alpha_0 + (P \cdot \partial K / \partial T) / (K_0 \cdot (K_0 - T \cdot \partial K / \partial T))] - \alpha_1 \cdot T^2 / 2 \right\} \quad (23)$$

*Tableau 4 : Influence de la température sur le module d'incompressibilité et sur le volume d'équilibre de la sidérite, calculé à l'aide des expressions de  $K(T)$  et de  $V(T)$  de ZHANG et al. (2008) présentées en Annexe 6, p. 245.*

$T$ (K)	300	0
$K_0$ (GPa)	117	126
$V_{eq}$ ( $\text{\AA}^3$ )	97,61	96,95

Les données expérimentales de ZHANG *et al.* (1998) couvrent une gamme de pression relativement réduite. De ce fait, l'optimisation des EdE ne peut être effectuée que sur un nombre réduit de paramètres ; malgré cela, les auteurs n'indiquent pas l'écart existant entre leurs données et le modèle utilisé. Nous avons donc effectué les optimisations n°1 (Birch-Murnaghan) et n°2 (Vinet *et al.*) sur les données expérimentales corrigées à 0 K de ZHANG *et al.* (1998), en fixant respectivement la dérivée du module d'incompressibilité  $K_0' = 4$  (n°1) et l'énergie de cohésion à sa valeur expérimentale corrigée à 0 K,  $E_C = 5,428$  eV (n°2) (ce qui ici équivaut à  $K_0' = 3,4$ ). L'EQM avec les valeurs expérimentales vaut 0,1 GPa dans les deux cas et les deux courbes sont pratiquement confondues, ce qui montre que la gamme de pression couverte par l'expérience est trop étroite pour pouvoir ajuster  $K_0'$  avec précision. La courbe n°1 reproduit le paramétrage de l'EdE réalisée par ZHANG *et al.* (1998). Sur la Figure 15 sont aussi représentés les différents résultats d'optimisation des modèles d'équations d'état de Birch-Murnaghan et de Vinet *et al.* sur nos données de modélisation à haut-spin (courbes n°3 et n° 4). Celles-ci couvrant une gamme allant jusqu'à 80 GPa, il nous est possible d'optimiser aussi  $K_0'$  (ou  $E_F$ ). Le meilleur accord correspond à un EQM de 0,1 GPa. Cet EQM représente environ 0,1 % de la valeur de pression pleine échelle, ce qui témoigne de la grande cohérence du jeu de données issues de CASTEP. Bien qu'il s'agisse de calculs complètement indépendants les uns des autres, le bruit numérique affectant ces calculs reste remarquablement faible. Les paramètres résultant de ces différentes optimisations sont présentés dans le Tableau 5. Les meilleurs accords sont obtenus pour des valeurs de  $K_0$  sensiblement plus faibles que les valeurs issues de l'optimisation sur les valeurs expérimentales. On notera cependant qu'il est possible de faire passer plus d'une courbe par la série de données en conservant un bon accord avec l'expérience. Nous avons donc effectué une étude de sensibilité des paramètres des deux modèles en imposant un EQM  $< 0,2$  GPa ; les *maxima* et *minima* issus de cette étude sont présentés comme incertitudes dans le Tableau 5. On constate tout d'abord que les volumes d'équilibre théoriques et expérimentaux sont égaux, aux incertitudes près. La GGA a généralement tendance à surestimer les volumes d'équilibre et c'est effectivement ce qui se produit pour les résultats de SHI *et al.* (2008) obtenus avec une EdE de Birch-Murnaghan ajustée sur des calculs en GGA+ $U$  et

présentés dans ce même tableau, à titre de comparaison. Ce serait également le cas pour nos données si nous avions utilisé des pseudopotentiels construits en GGA ; nous avons cependant fait le choix de pseudopotentiels construits en LDA précisément dans le but de compenser, au moins en partie, ce défaut de la GGA. Ceci étant dit, cet accord presque parfait est fortuit. Nos valeurs de  $K_0$  sont sous-estimées de  $\approx 15\%$  par rapport aux valeurs expérimentales. Ceci peut paraître surprenant au regard de la qualité de la modélisation *ab initio* avancée par SHI *et al.* (2008), qui annoncent un accord parfait sur le  $K_0$ , à 1 GPa près. Cependant, leurs conclusions doivent être réévaluées car ils comparent leur valeur obtenue *ab initio*, à 0 K et sans correction de point zéro, avec une valeur expérimentale mesurée à 300 K. Enfin, la dérivée du module d'incompressibilité que nous obtenons, proche de 4, est en bon accord avec les valeurs généralement adoptées dans la littérature pour les minéraux carbonatés (par exemple, VOCADLO, 1999).

Tableau 5 : Paramètres issus du meilleur ajustement des équations d'état de Birch-Murnaghan et de Vinet *et al.* sur les données expérimentales de ZHANG *et al.* (1998) et nos résultats de modélisation de la sidérite à haut-spin réalisés avec CASTEP. L'incertitude sur les valeurs est obtenue par étude paramétrique de  $K_0$  pour un  $EQM < 0,2$  GPa. Les résultats de SHI *et al.* (2008) sont présentés pour comparaison.

Données	Modèle	Ajustement $n^\circ$	$V_{eq.}$ ( $\text{\AA}^3$ )	$K_0$ (GPa)	$K_0'$ (GPa)	$E_C$ (eV/at.)
Exp. (Corrigées à 0 K)	Birch-Murnaghan	1	$97,0 \pm 0,2$	$125 \pm 9$	4,0*	-
	Vinet <i>et al.</i>	2	$97,0 \pm 0,2$	$127 \pm 9$	$3,4 \pm 0,1$	5,428*
GGA	Birch-Murnaghan	3	$97,3 \pm 0,2$	$108 \pm 4$	$4,4 \pm 0,2$	-
	Vinet <i>et al.</i>	4	$97,3 \pm 0,1$	$106 \pm 3$	$4,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
GGA+U SHI <i>et al.</i> (2008)	Birch-Murnaghan	-	99,5	114	4,0	-

\* Valeur imposée durant l'optimisation

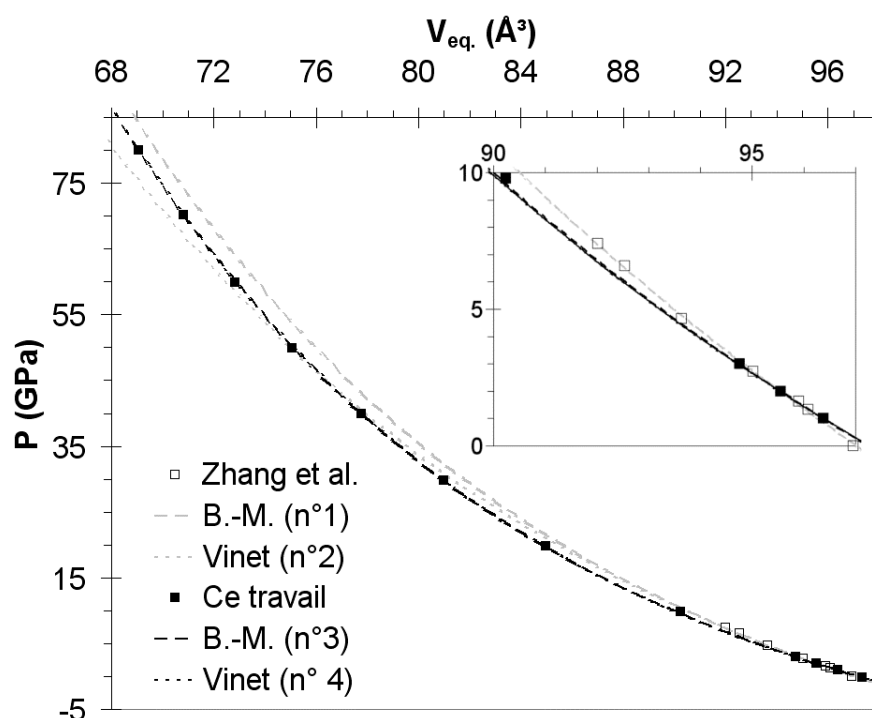


Figure 15 : Pression en fonction du volume pour les résultats de modélisation à haut-spin et les résultats expérimentaux de ZHANG et al. (1998) corrigées à 0 K. En pointillés, les différents ajustements des modèles d'équation d'état ajustés sur les données expérimentales (n°1 et 2) ou sur les données de modélisation à haut-spin (n°3 et 4). Les détails de ces modèles sont indiqués Tableau 5.

Cependant, on notera que la valeur d'énergie de cohésion de la sidérite issue de l'optimisation de l'EdE de Vinet *et al.* est largement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Un premier aspect intervenant dans l'explication de cet écart est la rigidité des liaisons C-O dans la sidérite. Entre 0 GPa et 50 GPa, la longueur de ces liaisons diminue de 1,9 % ; ceci est à comparer aux paramètres de la maille conventionnelle qui se contractent, pour  $a$ , de 3,7 % et pour  $c$ , de 16,8 %. L'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  se comporte donc comme une structure rigide dans un matériau plus mou. Le second aspect à considérer pour cette explication est plus directement lié à l'énergie. Nous le présentons dans le paragraphe suivant.

#### 7.2.7. La liaison chimique dans la sidérite

L'analyse des populations de Mulliken permet d'obtenir quelques informations sur les propriétés de la liaison chimique dans la sidérite. Le Tableau 6 présente les populations de Mulliken des atomes ; on notera qu'il est normal qu'elles soient différentes des charges formelles (DAVIDSON & CHAKRAVORTY, 1992). Le Tableau 7 présente les populations de Mulliken des liaisons. La population élevée de la liaison C-O du carbonate témoigne d'une covalence plus forte que dans la liaison Fe-O qui, elle, est plutôt ionique (SEGALL *et al.*, 1996). Chaque atome de Fe a perdu  $1,16 e^-$  transféré aux atomes d'oxygène ; le détail de l'analyse de Mulliken (non présenté ici) montre également qu'il reste  $0,26 e^-$  dans l'orbitale  $4s$  du Fe. Par ailleurs chaque atome de fer participe à raison de  $0,5 \times 0,18 e^-$  à chacune des liaisons covalentes avec ses six voisins O, soit un total de  $6 \times 0,09 = 0,54 e^-$  par atome de Fe. Tout ceci conduit à une description qualitative de la sidérite comme un solide ionique constitué de

deux entités,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . La compressibilité de la sidérite est donc due à celle de la liaison Fe-O, car les liaisons ioniques sont beaucoup moins rigides que les liaisons covalentes.

Tableau 6 : Populations de Mulliken portées par les atomes dans la sidérite.

Atome	Fe	C	O
Charge	1,16	0,65	-0,61

Tableau 7 : Populations de Mulliken portées par les liaisons dans la sidérite

Liaison	Fe-O	C-O
Charge	0,18	0,89

Nous notons cependant au passage, et nous y reviendrons plus loin, que la covalence entre Fe et ses six voisins O n'est pas pour autant négligeable.

De plus, considérons la réaction chimique



qui a pour énergie 17,8 eV, soit 3,56 eV/atome. L'environnement proche du fer est très semblable dans les cristaux  $\text{FeCO}_3$  et  $\text{FeO}$  : six atomes d'oxygène en position octaédrique et à une distance de  $2,135 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . La ressemblance se prolonge avec l'analyse de Mulliken, qui donne à peu près les mêmes charges ioniques et populations dans les différents moments orbitaux *s*, *p* et *d* sur chaque type d'ion Fe ou O. Du point de vue du fer, la transformation décrite par la réaction (24) peut donc être grossièrement considérée comme transparente. Son coût énergétique est donc à peu près celui de la cohésion de l'ion moléculaire  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le cristal selon une réaction



On en déduit que la part des liaisons Fe-O dans la cohésion de la sidérite est de l'ordre de la différence entre les énergies de cohésion de  $\text{FeO}$  et  $\text{FeCO}_3$ , soit  $\approx 2 \text{ eV/atome}$ . Cette contribution est faible devant  $E_C$ . Or, comme nous l'avons vu précédemment, ce sont ces liaisons qui se contractent lors de la compression du cristal. Malgré le caractère très rudimentaire de cette analyse, il apparaît donc justifié que l'énergie de cohésion issue de l'ajustement de l'EdE de Vinet *et al.* sur les résultats  $p(V)$  de CASTEP soit de 1,4 eV/atome.

On comprend donc mieux pourquoi l'énergie de cohésion issue de l'ajustement d'une équation d'état de Vinet *et al.* sur les points expérimentaux est sous-estimée. Cette équation d'état a été créée pour décrire la cohésion des métaux simples et des oxydes, dans lesquels toutes les liaisons sont équivalentes en force et contribuent de manière identique à la cohésion du matériau. L'énergie de cohésion obtenue par ajustement est donc une mesure directe de l'énergie de cohésion due à la liaison Fe-O. Si, de la même manière, on ajuste une EdE de Vinet *et al.* sur les données de volume/pression de la magnésite obtenus par VOCADLO (1999), on obtient une énergie de cohésion  $E_C = 1,4 \text{ eV}$  (alors que l'énergie de cohésion



expérimentale est  $E_C = 5,6$  eV), ce qui confirme la présente interprétation. Il serait intéressant d'étendre cette étude au cas d'autres solides, mais cela dépasse le cadre de ce travail.

### 7.2.8. Pression de transition magnétique

Les différents points  $P = f(V)$  utilisés pour la détermination des paramètres des EdE de la sidérite ont été calculés avec l'arrangement de spin FM, car il est possible d'imposer le spin de maille durant l'intégralité des calculs. Or, des résultats préliminaires obtenus en imposant initialement un arrangement AFM ont montré qu'au-delà d'une pression de 20 GPa, le code CASTEP converge vers la solution bas-spin. L'existence d'une transition magnétique à haute pression a déjà été mentionnée dans le chapitre d'état de l'art ; elle a lieu à pression imposée entre 46 et 56 GPa (MATTILA *et al.*, 2007) et a été étudiée par SHI *et al.* (2008). Afin de pouvoir la modéliser, nous avons aussi effectué l'optimisation de géométrie de la maille primitive de la sidérite en configuration bas spin pour des pressions de 1 à 80 GPa. Les résultats sont présentés en Annexe 1.2 (Tableau 5, p. 235). La valeur de la pression de transition est déterminée par l'intersection des courbes d'enthalpie<sup>14</sup> en fonction de la pression dans les cas haut-spin et bas-spin, présentées Figure 16. La pression de transition est obtenue pour  $\approx 11$  GPa, ce qui est largement sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. Ce résultat est confirmé par SHI *et al.* (2008), qui obtiennent à l'aide d'une modélisation effectuée en GGA+U, des valeurs de pression de transition de 15 GPa également fortement sous-estimées, bien qu'un peu plus proches des valeurs expérimentales que les nôtres.

La Figure 16a met en évidence le très faible écart de pente entre les cas haut-spin et bas-spin ; la pression de transition est donc sensible à toute erreur sur la différence des enthalpies. Pour observer cette pression de transition à la valeur expérimentale, il faudrait par exemple que, pour une pression donnée, l'enthalpie de la sidérite haut-spin soit stabilisée de près de 0,2 eV/atome par rapport à la valeur bas-spin. Cette valeur est au-delà de l'incertitude sur nos calculs d'enthalpies à 0 K, même en tenant compte des erreurs commises sur le volume en négligeant l'effet de  $E_{PZ}$ , et nous semble également bien au-delà de l'erreur commise en négligeant l'effet des contributions vibrationnelles en température. Il reste éventuellement les contributions d'excitation électronique, dont on peut légitimement s'attendre à ce qu'elles soient très différentes pour les deux états de spin. L'origine de l'écart entre la pression de transition magnétique issue de la modélisation en DFT classique et celle mesurée expérimentalement reste un problème ouvert.

---

<sup>14</sup>  $H_F = -E_C + p.V$ ; on considère l'entropie identique dans tous les cas.

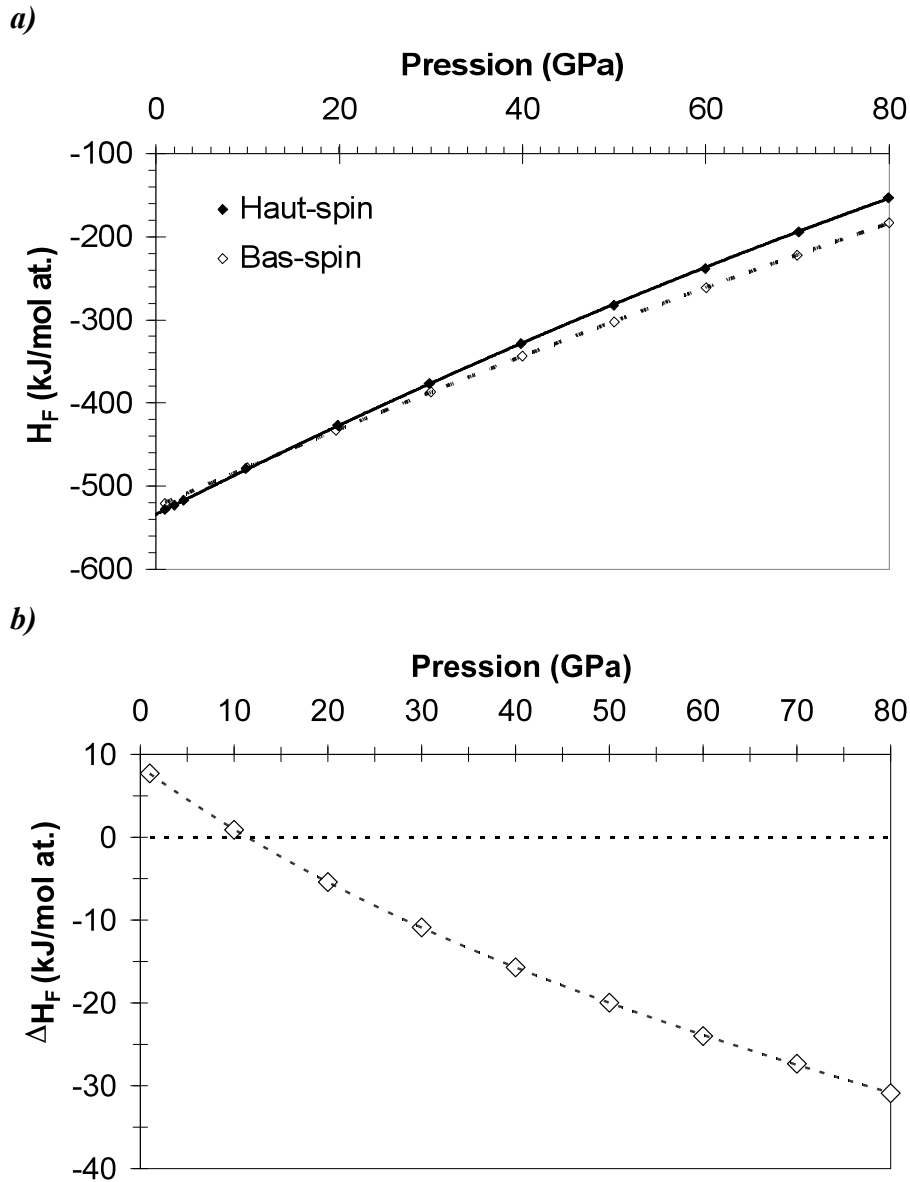


Figure 16 : (a) Enthalpie de formation en fonction de la pression pour les solutions haut-spin et bas-spin. (b) différence d'enthalpie entre les solutions haut-spin et bas-spin en fonction de la pression.

### 7.3. Etude de la structure électronique de la sidérite en DFT classique

Au regard des résultats précédents, il semble donc que la modélisation DFT-GGA des propriétés physiques de la sidérite donne des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il convient cependant d'étudier plus en détail la structure électronique de la sidérite haut-spin FM, qui constitue l'état fondamental du système dans l'état actuel de la démonstration.

La Figure 17 présente le diagramme de DEEP de la sidérite haut-spin FM. Cette DEEP se compare aisément à celle de Shi *et al.* (2009) présentée Figure 12a ; elle est identique, à l'exception du positionnement du niveau de Fermi, qui on le rappelle est erroné sur leur figure. Les niveaux *s* (en noir), correspondant aux électrons 2*s* des atomes d'oxygène et de carbone, ne sont présents que en dessous de -20 eV. Les niveaux *p* (en rouge),

correspondant aux électrons  $2p$  des atomes d'oxygène et de carbone, sont présents dans tout le diagramme à l'exception du niveau chevauchant  $E_{\text{Fermi}}$ . Les niveaux  $d$  *up* et *down* (en bleu) sont très fortement polarisés en spin. Ils correspondent exclusivement aux électrons  $3d$  des atomes de fer de la maille. Ils sont présents autour du niveau de Fermi. Le dernier niveau peuplé, qui est à cheval sur le niveau de Fermi, est exclusivement de type  $3d$  *down*. Il y a donc une population fractionnaire du dernier niveau, ce qui est caractéristique des systèmes métalliques.

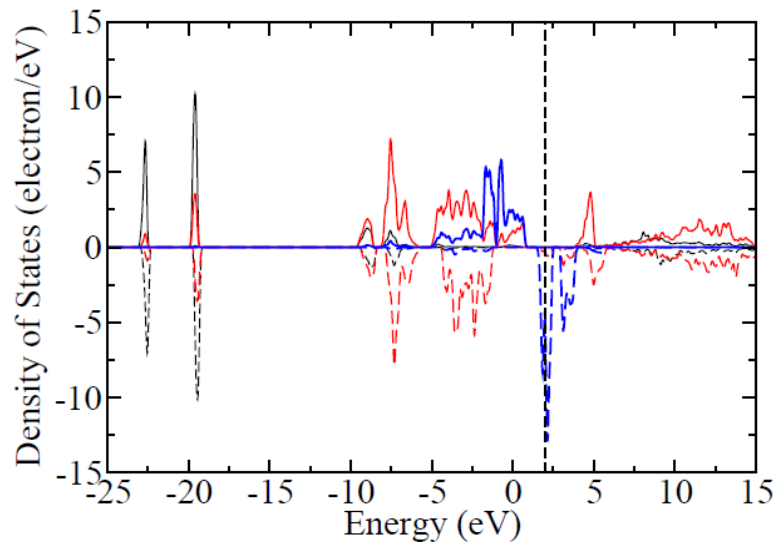


Figure 17 : Densité d'états électroniques de la maille primitive de la sidérite R-3c FM en fonction de l'énergie. Noir : niveaux s, Rouge : niveaux p, Bleu niveaux d. Traits pleins : niveaux de spin « up ». Traits pointillés : niveaux de spin « down ». En pointillé noir vertical : niveau de Fermi.

La Figure 18 présente la structure de bande de la sidérite autour du niveau de Fermi, accompagné de la DEEP projetée sur les états  $d$  pour les deux alignements de spin FM (Figure 18a) et AFM (Figure 18b). Cette structure a été réalisée à partir d'une maille contenant deux formules de sidérite. Elle devrait donc contenir un nombre de bandes peuplées égal au nombre d'électrons contenus dans une maille, soit 60 bandes peuplées ; les bandes surnuméraires correspondent à des états vides. Dans le cas de l'arrangement de spin AFM, les deux atomes de fer de la maille possèdent des spins opposés. De ce fait, il est possible pour deux électrons appartenant aux deux atomes de fer de peupler le même état quantique, au spin près. En conséquence, les bandes de spin up et de spin down sont parfaitement superposées, ce qui fait qu'on observe deux fois moins de bandes du fer que dans le cas FM.

Dans le cas FM (Figure 18a), quatre bandes enchevêtrées sont situées entre 1,5 eV et 2,5 eV et entourent le niveau de Fermi. Il s'agit des bandes n°59 à 62 qui, d'après la DEEP, sont pratiquement exclusivement de type  $d$  et de spin down. En suivant le trajet indiqué dans la ZB, le nombre de bandes semble varier. On observe deux fois moins de bandes sur les points de haute symétrie K, G, W, L et sur les axes de haute symétrie  $\Sigma$ ,  $\Lambda$ , Q et Y et les bandes 59 à 62 se superposent en un seul niveau en T. Ce phénomène est appelé *collage de bande* et traduit la formation d'un niveau dégénéré en un point K donné. Le collage de bande observé en T correspond à l'apparition d'un niveau dégénéré constitué de ce qui devrait constituer les

derniers états peuplés (bandes 59 et 60) et les premiers états vides (bandes 61 et 62), mais qui ici sont tous peuplés puisque ces quatre bandes coupent le niveau de Fermi au cours du trajet dans la ZB. La sidérite est donc un isolant à bandes métalliques (cf. paragraphe 6.2, p. 147). La dispersion des bandes coupant le niveau de Fermi est très faible. Cela traduit le fait que les électrons associés à ces bandes sont très localisés. Ces bandes sont très différentes de celles de vrais métaux. On peut se référer, pour comparaison, à la structure de bande du fer métallique calculée par SINGH *et al.* (1975) et présentée Figure 1 (page 131). On y observe une très forte dispersion des bandes coupant le niveau de Fermi, pouvant atteindre plus d'une dizaine d'électrons-volts. Le fait de posséder des bandes coupant le niveau de Fermi ne semble donc pas être une propriété suffisante pour pouvoir caractériser un solide comme étant conducteur, comme l'ont montré COCCHIONI *et al.* (2003) dans le cas de la fayalite, que nous avons présenté précédemment (cf. paragraphe 6.2). Cependant, comme nous allons le montrer la section suivante (7.4), l'origine de ces bandes métalliques dans la sidérite, à la différence de la fayalite, n'est pas à rechercher dans un problème de corrélations fortes et de répulsion coulombienne  $U$ .

Bien que le cas AFM (Figure 18b) ne constitue pas l'état électronique fondamental, il présente les mêmes caractéristiques que la Figure 18a, tout en présentant l'avantage d'être simplifié puisque les bandes sont superposées deux à deux. Comme dans le cas FM, les bandes 59 à 62 sont collées entre G et T et le long de l'axe  $\Lambda$  et les conclusions sur le caractère pseudo-métallique du système sont identiques. Nous avons remarqué dans la section 7.2.1 (p. 154) que l'interaction d'échange au sens de Pauli est plus importante dans la maille FM que dans la maille AFM ; les électrons sont donc susceptibles de se délocaliser plus aisément d'un atome de fer à l'autre dans le cas FM, ce qui permet d'expliquer pourquoi on observe ici une augmentation de la dispersion des bandes entre le cas AFM et le cas FM. Un tel comportement des bandes  $e_g(\text{up})$  avec la structure magnétique est comparable à ce qui est observé dans le cas de MnO (TERAKURA *et al.* 1984).

D'autre part, les diagrammes de la Figure 18 peuvent être comparés au schéma de levée de dégénérescence du niveau électronique  $3d$  de l'état fondamental de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans le champ cristallin de la sidérite, présenté figure 4 (p. 21). Sur la Figure 18b, on identifie aisément le niveau  $e_{1g}$ , constitué de quatre bandes<sup>15</sup> et au milieu duquel passe le niveau de Fermi. Le premier niveau vide, situé vers 2,3 eV, est donc le niveau  $a_g$ , constitué de deux bandes superposées. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est  $\Gamma \approx 0,3$  eV. Enfin, le niveau  $e_{2g}$ , constitué de quatre bandes, est situé entre 3,0 et 3,8 eV ; la différence d'énergie entre le niveau  $e_{1g}$  et le milieu du niveau  $e_{2g}$  est  $\Delta \approx 1,3$  eV. Les valeurs de  $\Gamma$  et  $\Delta$  mesurées sur cette figure se comparent bien avec celles proposées par ZHOU & YIN, 1993 (Tableau 4 p. 19). La structure électronique obtenue semble donc en bon accord avec les prévisions du modèle du champ cristallin.

<sup>15</sup> On rappelle que, dans l'arrangement AFM, chaque bande de spin up est superposée à une bande de spin down.

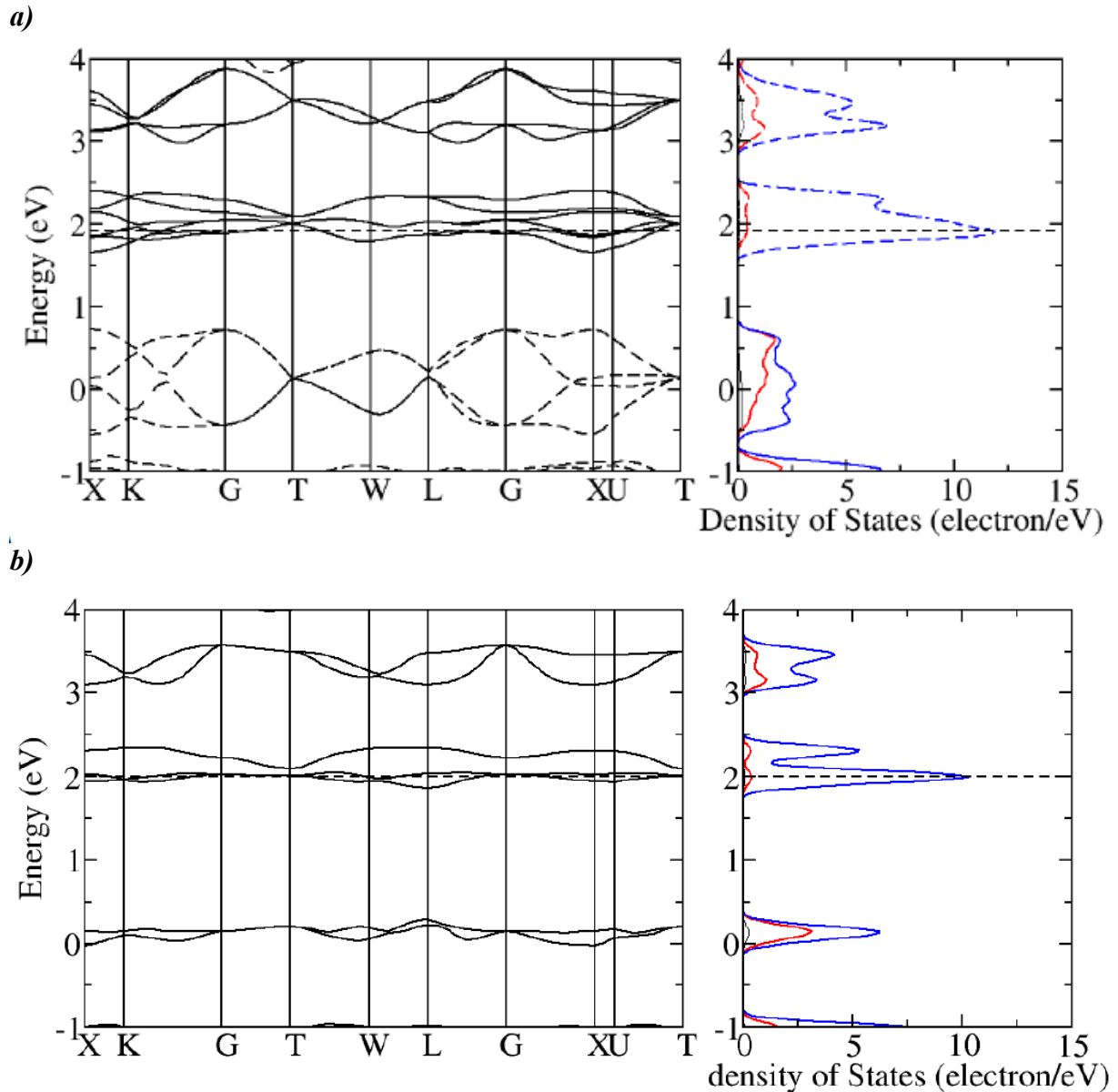


Figure 18 : Diagramme de bande (à gauche) et densité d'états partielle projetée sur le fer (à droite) dans la sidérite. a) Arrangement de spin FM, maille primitive de la sidérite R-3c ; b) Arrangement de spin AFM, maille primitive de la sidérite R-3. Le code couleur est identique à celui de la Figure 17.

En conclusion, l'état fondamental de la sidérite modélisé en DFT-GGA classique en maille primitive R-3c (ou R-3) est un état métallique, ce qui peut sembler en contradiction avec ses propriétés d'isolant électrique. Cependant, les structures de bandes obtenues tant en FM qu'en AFM sont compatibles avec ce qui est connu de la structure électronique de la sidérite. Ainsi, l'état fondamental orbitalaire de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans le champ cristallin de la sidérite est doublement dégénéré. Afin de lever cette dégénérescence, il serait nécessaire de tenir compte du couplage spin-orbite. Or, il n'est pas pris en compte explicitement en DFT classique. Il est donc logique d'observer du collage de bande entre les deux derniers états. D'autre part, le fait que ces deux états soient collés ne signifie pas pour autant que l'état fondamental est prédit comme conducteur et, dans cette configuration, la sidérite est prédite comme étant un isolant à bandes métalliques.

#### 7.4. Influence de la symétrie numérique sur la structure électronique de la sidérite

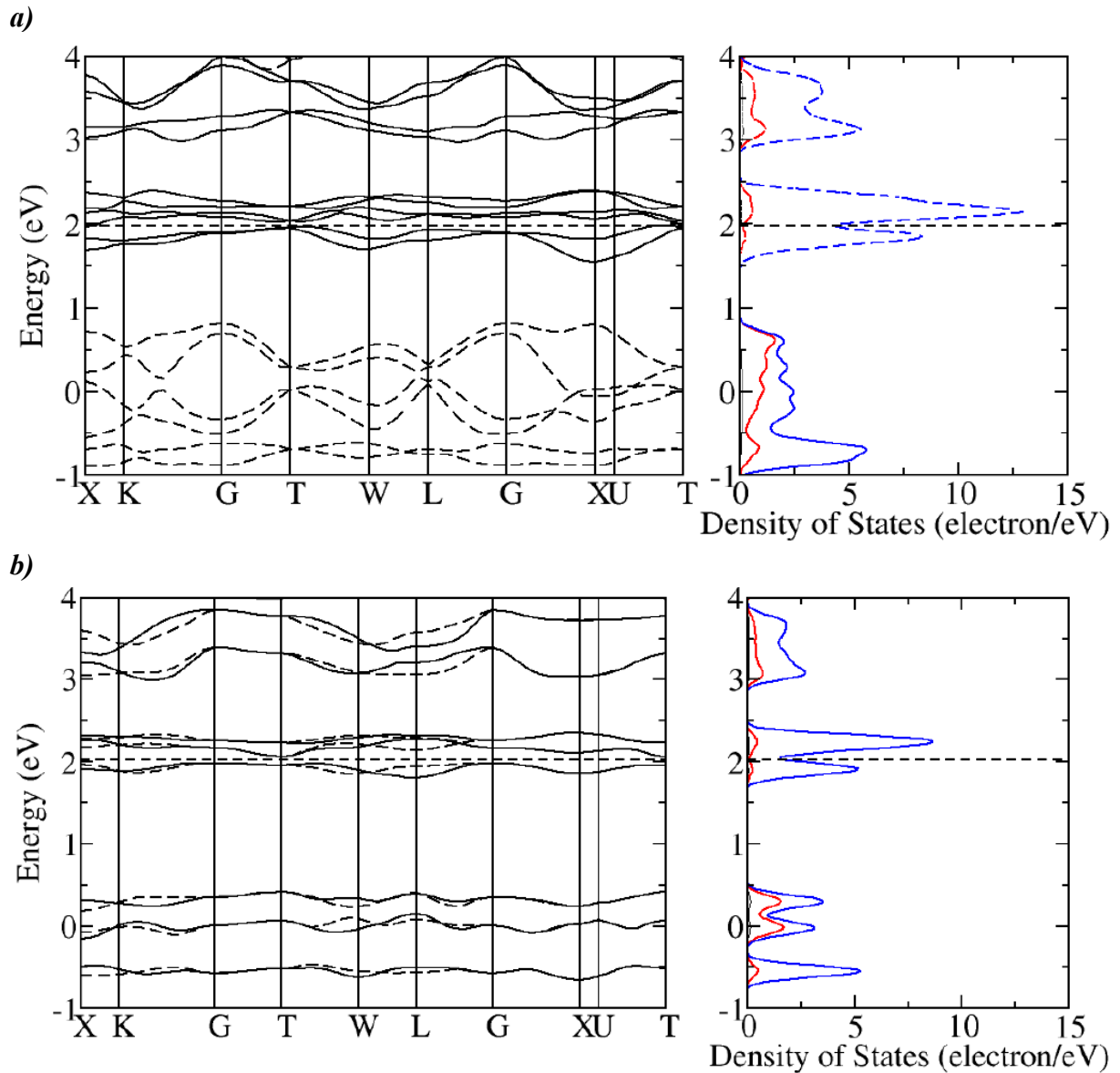


Figure 19 : Diagramme de bande (à gauche) et densité d'états partielle projetée sur le fer (à droite) dans la maille primitive de la sidérite P1. a) Arrangement de spin FM ; b) Arrangement de spin AFM. Le code couleur est identique à celui de la Figure 17.

Jusqu'ici, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode « standard », habituellement utilisée pour modéliser la structure électronique de solides : la maille primitive et la symétrie numérique du groupe cristalllographique expérimental ont été utilisées afin d'alléger au maximum les calculs. Cependant, ce travail a pour objectif de modéliser des surfaces de sidérite, pour lesquelles une symétrie numérique aussi élevée ne pourra pas être conservée. Il est donc nécessaire de garantir que les résultats ne sont pas modifiés par la suppression d'un certain nombre d'opérations de symétrie.

La Tableau 8 présente le résultat de calculs effectués en maille primitive P1, pour comparaison avec les résultats obtenus en maille primitive R-3c et R-3 présentés Tableau 1.

En maille primitive P1, il ne reste que les opérations de translation de la maille primitive. Cette suppression a pour effet d'abaisser l'énergie de respectivement 0,001 eV/atome dans le cas FM et de 0,006 eV/atome dans le cas AFM. Aux incertitudes du calcul près, les forces sont identiques dans les deux cas. La pression augmente de 0,2 GPa. Du point de vue énergétique et structural, le changement de symétrie ne semble donc aucunement affecter le cas bas spin, et très faiblement les deux cas haut spin.

Tableau 8 : Résultats du calcul autocohérent de la structure électronique de la maille primitive de la sidérite P1 pour différents arrangements initiaux des spins.

Cas n°	$S_I$ (h)	Symétrie numérique	$S_M$ (h/maille)	$E_C$ (eV/atome)	$F_{\max}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	Pression (GPa)
<b>Exp<sup>t</sup>.</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>0</b>	<b>5,428</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
4	0	P1	0	5,246	0,96	-13,8
5	2	P1	4	5,436	0,23	0,8
6	2	P1	0	5,435	0,24	0,8

Cependant, des changements de structure électronique importants sont observés. La Figure 19 présente la structure de bande de la sidérite autour du niveau de Fermi, accompagné de la DEEP projetée sur les états  $d$  pour les deux alignements de spin FM (Figure 19a) et AFM (Figure 19b), pour comparaison avec celles présentées à la Figure 18. Sur la Figure 19a, les bandes 59 et 60 sont collées en G, T et le long de l'axe  $\Lambda$ , mais elles ne sont plus collées avec les bandes 61 et 62, lesquelles sont maintenant au dessus du niveau de Fermi. Le minimum de la bande 61, situé en X, reste cependant plus bas que le maximum de la bande 60, situé en T. En conséquence et bien qu'il n'y ait plus de collage de bande, les bandes restent métalliques (ou semi-métalliques) en FM. Lorsque le calcul est effectué en AFM, sur la Figure 19b, le minimum de la bande 61 est maintenant situé en T et le maximum de la bande 60 en G. La largeur de la BI ouverte ainsi est minime, de l'ordre de 0,04 eV, mais bien présente. Les DEEP associées à ces deux figures ne présentent plus de pic de densité au niveau de Fermi, bien qu'une densité d'états non nulle y soit toujours observée, en conséquence du post-traitement des DEEP, le résultat de l'analyse étant convolué avec une gaussienne de largeur 0,02 eV. Le changement de symétrie numérique est donc à l'origine d'une importante modification des propriétés électroniques du système, puisqu'on retrouve un caractère associé à un isolant dans le cas AFM, bien que la BI soit de largeur pratiquement nulle. Dans la sidérite, l'arrangement de spin joue un faible rôle devant la symétrie numérique dans l'apparition de la BI, contrairement aux cas des oxydes de métaux de transition (cf. TERAURA *et al.*, 1984). On rappelle que la DFT classique est un modèle de l'état fondamental alors que l'origine de la BI dans les isolants de Mott est à trouver dans les états excités. Les bandes au dessus du niveau de Fermi ne sont pas des états excités mais des états vides. Il serait donc nécessaire d'utiliser une théorie d'ordre supérieur afin de pouvoir déterminer la largeur de la BI de la sidérite.

La Figure 20 présente les surfaces d'isodensité électronique associées aux bandes de caractère  $3d_{down}$  dans les cas n°2 (maille primitive R-3c) et n°5 (maille primitive P1). Dans le cas n°2, on a montré qu'il y a collage de bande entre les bandes 60 et 61 ; les surfaces d'isodensité qui leur sont associées sont identiques. Dans le cas n°5 pour lequel il n'y a pas de

collage de bande entre 60 et 61, les surfaces d'isodensité sont très différentes. D'après le théorème de Wigner, deux fonctions d'ondes appartenant à un niveau dégénéré doivent avoir des symétries différentes, mais la somme des densités doit posséder toute la symétrie du cristal. C'est ce qu'on observe dans le cas n°2 : la somme des deux orbitales 60 et 61 possède bien toutes les opérations de symétrie du groupe R-3c, en particulier la rotation d'ordre 3 qui est bien visible. Or, à l'exception de l'orbitale de type  $d_{z^2}$ , les orbitales  $d$  ne possèdent pas d'axe de symétrie 3 et doivent donc être combinées deux à deux afin de respecter le théorème de Wigner. L'orbitale  $d_{z^2}$  n'est observée que plus haut en énergie et constitue la bande 62. Le collage de bande observé dans les cas n°2 et 3 est imposé par la symétrie numérique. Lorsque, dans les cas n°5 et 6, on supprime les opérations de symétrie du groupe R-3c, le code converge vers un état différent, énergétiquement (un peu) plus favorable et qui ne possède plus la symétrie d'ordre 3, comme cela est bien visible sur la figure. L'état fondamental électronique modélisé de cette manière ne possède donc pas toute la symétrie du cristal. Ce résultat peut sembler être en contradiction avec les conséquences des théorèmes de Jahn-Teller et de Wigner. Nous avons cependant montré (cf. 6.1.3, p. 146) qu'il est possible d'obtenir en DFT un état fondamental non dégénéré ne possédant pas toute la symétrie cristallographique, ce que nous observons ici.

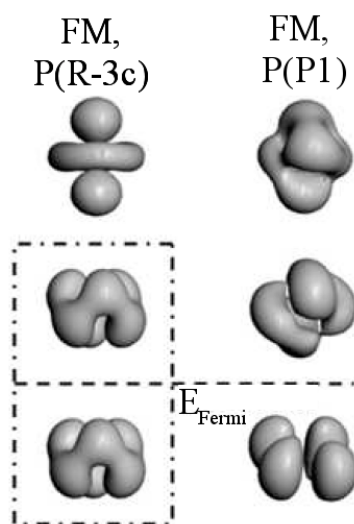


Figure 20 : Surfaces d'isodensités électroniques des bandes 60 à 62 projetées sur la base d'orbitales du fer.

Ces changements induits par la relaxation de la symétrie numérique s'accompagnent d'une autre modification importante, cette fois du comportement du code de calcul. On rappelle que tous les calculs ont été réalisés jusqu'ici en utilisant l'algorithme de convergence SCF *density mixing* (DM), parce qu'il est généralement plus rapide que l'algorithme EDFT. La Figure 21 illustre cette différence de comportement pour les cas n°2 et n°5. On constate qu'en maille primitive R-3c, la convergence a lieu après  $\approx 20$  boucles SCF et pratiquement exclusivement par valeurs positives donc avec une évolution pratiquement monotone<sup>16</sup>. Par contre, on observe une évolution chaotique de la convergence en maille primitive P1 : les critères de convergence électronique sont atteints après  $\approx 60$  boucles SCF et un grand

<sup>16</sup> Bien que l'algorithme density mixing ne soit pas variationnel.



nombre d'alternance entre valeurs positives et négatives. Un tel comportement est à rapprocher d'un phénomène appelé *occupation sloshing* (que l'on traduira dans ce travail par *oscillations d'occupations*), lui-même apparenté au phénomène de *charge sloshing* décrit par TASSONE *et al.* (1994). Ce phénomène apparaît lorsqu'il existe au niveau de Fermi deux bandes d'énergies très proches, ce qui est le cas des bandes 60 et 61 de notre système. Les deux états associés à ces bandes ont des fonctions d'ondes proches d'orbitales atomiques  $3d$  du fer et sont donc très localisés. En simplifiant, l'apparition du phénomène d'oscillations d'occupations durant la procédure de calcul de la structure électronique de la maille primitive de la sidérite P1 peut s'expliquer de la manière suivante. Au début de la procédure, la densité électronique converge vers la solution symétrique, qui correspond à la solution naturellement imposée par le champ électrostatique créé par les noyaux d'oxygène et dans laquelle les deux états 60 et 61 forment un niveau dégénéré. Cependant, en maille primitive P1, le peuplement partiel simultané de ces deux états n'est plus imposé par les opérations de symétrie et le code peut peupler seulement l'un des deux états (que l'on appellera l'état *A*). Cela a pour effet de stabiliser le système, mais de déstabiliser par répulsion interélectronique l'état *A* par rapport à l'état *B*, qui est vide. A la fin de la boucle autocohérente suivante, l'état *B* sera donc plus bas en énergie que l'état *A*. La population des deux états va donc s'inverser. Cependant, cela ne change pas l'énergie totale du système, puisque les deux états sont équivalents par symétrie et le code entre donc dans une boucle infinie. L'apparition du phénomène d'oscillations d'occupations est donc favorisée par la dégénérescence de l'état fondamental. Lorsque le code de calcul converge tout de même, c'est donc de manière fortuite. En effet, bien que la Figure 21 semble présenter une convergence relativement rapide, en pratique ce nombre oscille entre  $\approx 40$  et plus de 1000 et est fortement dépendant de l'initialisation des fonctions d'ondes.

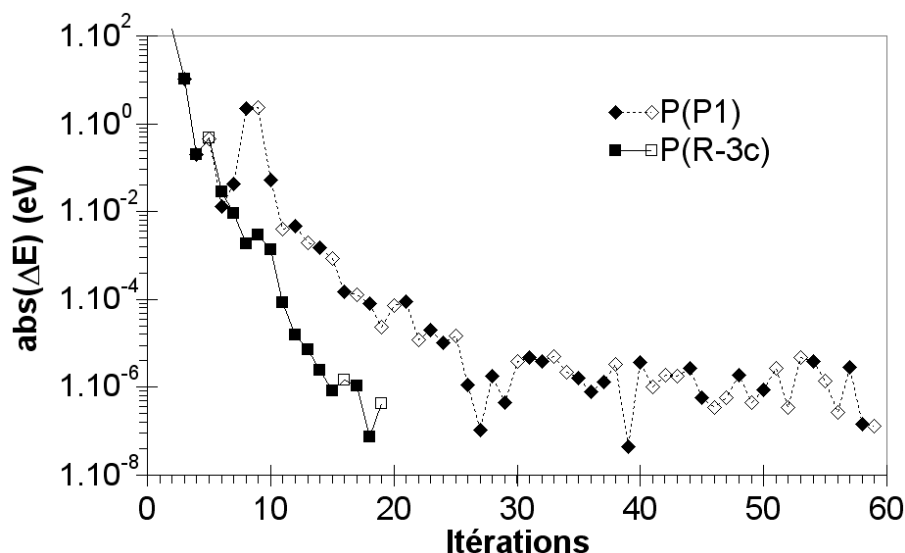


Figure 21 : Un exemple d'évolution comparative de la convergence SCF en fonction de la symétrie numérique durant le calcul de la sidérite avec l'algorithme DM. Les symboles pleins représentent des variations positives de l'énergie d'une itération à la suivante et les symboles vides des variations négatives.

Ce problème est probablement l'un des plus importants que nous ayons rencontrés durant ce travail. En effet, de même que le phénomène d'oscillation d'occupation, il tend à augmenter fortement avec le volume de la maille étudiée, rendant la convergence impossible

dans le cas de grandes mailles comme par exemple les surfaces que nous souhaitons modéliser. Parmi les solutions couramment utilisées, il est généralement conseillé d'augmenter la température électronique. Malheureusement, cela conduit dans notre cas à peupler les bandes situées au dessus du niveau de Fermi, ce qui revient à restaurer le caractère métallique de la sidérite – ce que ne nous souhaitons pas. Il est aussi possible d'optimiser les paramètres de l'algorithme DM de manière à minimiser le nombre de boucles autocohérentes avant convergence. Ce faisant, nous avons observé une propension du code à converger vers un état conservant la symétrie R-3c, propension d'autant plus importante que la durée moyenne de convergence est courte. Or, on sait maintenant que cet état est un état excité et métastable du système. Il semble donc nécessaire de laisser au code la possibilité d'osciller entre plusieurs états afin qu'il ne converge pas vers cet état métastable. Il est donc nécessaire d'adapter les paramètres de l'algorithme à chaque cas étudié. Enfin, il est possible d'utiliser l'algorithme EDFT, qui est variationnel et n'a donc pas de problème d'oscillations d'occupations. Cependant, l'efficacité de calcul de cet algorithme est moins bonne que celle de l'algorithme DM et se dégrade très rapidement avec le nombre de bandes vides prises en compte dans le calcul. Typiquement, la présence de deux bandes vides double la durée de calcul par rapport à un cas isolant. Or, nous avons observé qu'en l'absence de bandes vides, la convergence s'effectue parfois dans l'état métastable, de manière aléatoire. En conséquence et étant donné la structure électronique de la sidérite, il est nécessaire de prendre en compte la présence d'au moins deux bandes vides par atome de fer, ces deux bandes vides correspondant aux deux états les plus proches en énergie du niveau de Fermi,  $E_{I_g}$  et  $A_g$ <sup>17</sup>. Les conséquences en termes de durée de calcul ne sont pas négligeables, comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau 9. Ainsi, pour une maille primitive, le changement de symétrie et d'algorithme augmente d'un ordre de grandeur la durée du calcul.

Tableau 9 : Effets de la symétrie et de l'algorithme de convergence utilisé sur le nombre d'itérations avant convergence ( $E < 5.10^{-7}$  eV) et sur la durée totale de calcul de la maille primitive de la sidérite. Ces calculs ont été réalisés en parallèle sur  $\approx 50$  processeurs.

Cas n°	Symétrie numérique	Algorithme SCF	Points K	Bandes vides	Itérations SCF	Durée de calcul (s)
2	R-3c	D.M.	110	18	18	300
5	P1	D.M.	500	18	58	1600
5'	P1	EDFT	108	4	16	2800

Enfin, si plusieurs calculs sont réalisés avec la même maille et des paramètres identiques, le code s'arrête en général, sans qu'il y ait réellement convergence au sens mathématique, avec des résultats très proches en énergie mais dans lesquels la densité électronique – et donc les forces – varient d'un cas à l'autre. L'incapacité du code de converger proprement vers un état fondamental distinct, ou même éventuellement l'un ou l'autre de plusieurs états dégénérés, met en évidence que les solutions obtenues ne correspondent pas à la définition d'un état fondamental. On qualifiera ces états de *pseudo-fondamentaux*.

<sup>17</sup> Idéalement, il vaut mieux prendre en compte les quatre bandes constituant l'intégralité du niveau  $3d_{down}$ .

Le Tableau 10 présente le résultat de l'optimisation de géométrie de la maille primitive de la sidérite P1, pour comparaison avec le Tableau 8. Le cas non magnétique (n°4) ne présente pas de différence de comportement avec le cas n°1 (voir Tableau 3, p. 161) et ne sera donc pas commenté plus en détail. L'optimisation de géométrie stabilise faiblement les structures magnétiques n°5 et n°6, respectivement de 0,001 eV/atome et 0,006 eV/atome, si bien que l'énergie finale de ces deux arrangements magnétiques est identique aux incertitudes près. On observe par ailleurs l'apparition d'une distorsion triclinique de la maille, les paramètres et l'angle de la maille prenant des valeurs qui encadrent les valeurs d'équilibre obtenues dans les cas n°2 et 3. Cette distorsion de la maille est due à l'apparition d'une distorsion de la symétrie de l'environnement des atomes de fer : les distances Fe-O sont modifiées si bien que le site perd sa symétrie cristalline locale -3 pour ne conserver, au mieux, qu'une symétrie -1. Les atomes adoptent des positions d'équilibre en accord avec la symétrie de la densité électronique dans le système. Cependant, comme il existe de nombreux états électroniques pseudo-fondamentaux, il existe de même de nombreuses configurations des noyaux minimisant l'énergie du système. De la même manière que nous avons observé des oscillations d'occupations, on observe aussi des oscillations de positions atomiques. L'optimisation de géométrie ne converge qu'après un grand nombre d'itérations, avec des positions atomiques finales qui ne sont pas reproductibles d'un cas à l'autre.

Plusieurs symptômes semblent donc pointer vers la présence d'un effet Jahn-Teller coopératif : abaissement de l'énergie totale accompagnée d'une diminution de la symétrie et de la levée de la dégénérescence de l'état fondamental, distorsion géométrique par déplacement des ions O autour des Fe et par modification des paramètres de maille. Le manque de répétabilité de l'optimisation de géométrie de la maille primitive P1 pourrait alors s'interpréter simplement par le fait que la véritable maille primitive serait plus grande que la maille expérimentale rhomboédrique contenant deux formules étudiée jusqu'ici, ce qui empêcherait l'EJTC de s'exprimer en symétrie numérique P1. Nous avons donc recherché la possibilité d'une maille primitive de plus grande taille en calculant en P1 des supermailles de la maille primitive.

Tableau 10 : Structure de la maille primitive de la sidérite P1 après optimisation de géométrie pour différents arrangements magnétiques imposés. Le volume expérimental est corrigé à 0 K à l'aide des paramètres de la variation à haute température de l'EdE de Bich-Murnaghan proposée par ZHANG et al. (1998) et présentée Annexe 7, p. 246.

Cas n°	$V_{eq}(\text{\AA}^3)$	$a(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$d_{C-O}(\text{\AA})$	$d_{Fe-O}(\text{\AA})$	$E_C$ (eV/atome)
<b>Exp<sup>t</sup>.</b>	<b>97,064</b>	<b>5,798</b>	<b>47,73</b>	<b>1,288</b>	<b>2,144</b>	<b>5,428</b>
4	82,818	5,376	49,59	1,291	$2,001 \pm 0,001$	5,247
5	97,744	$5,74 \pm 0,02$	$48,0 \pm 0,4$	$1,290 \pm 0,002$	$2,14 \pm 0,02$	5,437
6	97,753	$5,79 \pm 0,02$	$47,9 \pm 0,5$	$1,290 \pm 0,006$	$2,14 \pm 0,03$	5,437

### 7.5. L'état fondamental de la sidérite en DFT classique

Jusqu'ici, nous avons mis en évidence que la dégénérescence est partiellement levée par la modification de la densité électronique, qui ne possède plus celle du cristal. Nous avons aussi montré que l'effet de l'arrangement des spins n'a que très peu d'effets sur l'apparition

d'une BI. De plus, il semble que la symétrie numérique utilisée jusqu'ici ne permette pas permettre d'atteindre un état fondamental du système. La symétrie numérique choisie était basée sur celle du groupe cristallographique expérimental : que ce soit en P1 ou R-3c, la maille étudiée était la maille primitive rhomboédrique. Or, les vecteurs de translation du réseau imposent eux aussi des conditions de symétrie aux orbitales.

Lorsqu'on effectue le calcul avec la maille présentée Figure 22 (qui est une maille double de la maille primitive rhomboédrique) et en symétrie numérique  $P2_1/c$ , bien que la convergence soit souvent chaotique le calcul converge systématiquement dans le même état dont l'énergie de cohésion est  $E_C = 5,438$  eV. Cet état constitue, à notre connaissance, l'état fondamental de la sidérite en DFT-GGA. Par rapport à un calcul effectué en maille primitive R-3c ou P1, on observe une diminution à 0,09 eV/Å des forces maximales. Enfin, comme on le voit sur la Figure 22, les orbitales correspondant au dernier niveau peuplé des atomes de fer s'arrangent entre elles dans la maille. L'ensemble de ces phénomènes montre que la dégénérescence du système a été effectivement levée par l'apparition d'un ordre orbitalaire, qui est un facteur supplémentaire de perturbation de la symétrie. Cet ordre orbitalaire vient stabiliser le système de 0,003 eV/atome par rapport à l'état fondamental en maille primitive R-3c, ce qui est énergétiquement négligeable. Par rapport au résultat obtenu avec la maille primitive P1, cet arrangement des orbitales autorise un plus faible écart de la symétrie de la densité électronique à celle du cristal. En conséquence, l'optimisation de géométrie réalisée sur cet état met en évidence l'apparition d'une distorsion plus faible de l'environnement des atomes de fer. Comme nous l'avons vu précédemment il est important de vérifier que la diminution de la symétrie numérique ne change rien aux résultats relatifs à ce qu'on considère comme l'état fondamental du cristal ; cela a été vérifié dans le cas de cette maille double en P1 pour plusieurs supermailles.

L'évolution de l'énergie totale entre la maille primitive d'équilibre à pression nulle en R-3c, cette même configuration des noyaux mais calculée en maille double et en  $P2_1/c$ , et la maille double d'équilibre à pression nulle en  $P2_1/c$  montre que l'essentiel de la diminution d'énergie totale a lieu sans distorsion géométrique. Le phénomène stabilisateur n'est donc pas un effet JT coopératif.

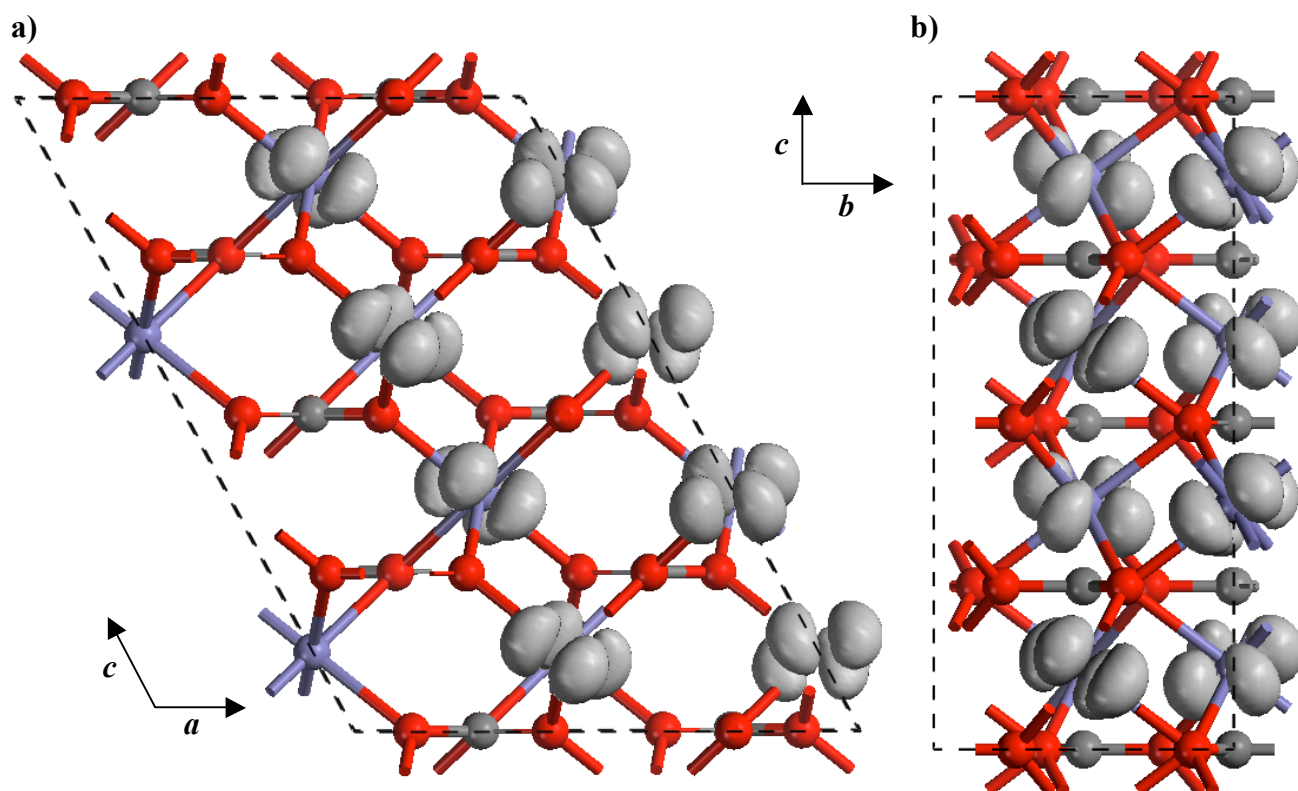


Figure 22 : Ordre orbitalaire dans la sidérite  $P2_1/c$  visualisée en projection dans le plan  $(a,c)$  et dans le plan  $(b,c)$

On notera d'autre part l'apparition d'une BI de largeur  $\approx 0,06$  eV, alors même que l'arrangement de spin est FM. Nous n'avons cependant pas pu obtenir un arrangement AFM satisfaisant, par manque de temps. Enfin, les DEE et DEEP sont essentiellement identiques à ceux observés lors d'un calcul en maille primitive P1.

## 7.6. Conclusion

A condition de tenir compte de l'état de spin du fer dans la sidérite, la DFT classique permet donc d'obtenir avec un très bon accord avec les expériences les propriétés structurales de la sidérite, notamment son volume d'équilibre et ses propriétés à haute pression ; toutefois, la pression de transition magnétique est fortement sous-estimée, mais cela n'a aucune conséquence pour la suite de notre étude. L'énergie de cohésion de la sidérite est aussi obtenue avec un excellent accord avec l'expérience ( $\approx 0,1$  % d'erreur) ; à l'aide d'un cycle thermodynamique et des données expérimentales d'enthalpie de cohésion des éléments composant la sidérite dans leur état standard, l'enthalpie de formation standard à 0 K de la sidérite est obtenue avec la *précision chimique* telle que définie par MEIER (2003), c'est-à-dire avec moins de quelques kcal.mol<sup>-1</sup> d'écart entre valeur théorique et expérimentale. Bien que cette méthode de calcul ne soit pas entièrement *ab initio*, elle présente donc l'avantage de nous permettre d'envisager la possibilité d'étudier des phénomènes chimiques aussi fins que la formation de liaisons hydrogène ou la complexation de surface.

La structure électronique de la sidérite en fait un matériau original. *A priori*, elle répond à la définition des solides fortement corrélés et se présente effectivement comme un isolant à bande métallique lorsque sa structure de bande est calculée avec la maille primitive expérimentale en GGA et lorsque les opérations de symétrie du groupe cristallographique sont

utilisées dans la symétrie numérique. La dernière bande peuplée et la première bande vide forment un niveau dégénéré, lequel coupe le niveau de Fermi. Toutefois, contrairement aux cas de MnO et NiO, la perturbation de la symétrie liée à l'utilisation de l'arrangement de spin expérimental AFM n'est pas suffisant pour ouvrir la bande interdite. Nous proposons que l'origine de l'état métallique soit lié à l'absence de prise en compte du couplage spin-orbite, qui avait été montré comme responsable de la levée de dégénérescence de l'état de l'ion libre  $\text{Fe}^{2+}$  en champ cristallin. Contrairement au cas de la fayalite, il n'est pas nécessaire de faire appel au modèle de Hubbard pour expliquer la naissance de la bande interdite. Nous avons en effet montré que la suppression de certaines opérations de symétrie conduit à la levée de cette dégénérescence *via* la suppression du collage de bande et à l'apparition de structures électroniques ne possédant pas toute la symétrie du cristal. De très nombreux états électroniques très proches en énergie sont alors en compétition, à l'origine d'importants problèmes de convergence. La résolution de ce problème a demandé une étude poussée de la structure électronique de la sidérite massive. Si une maille primitive de symétrie  $P2_1/c$ , différente de la maille expérimentale R-3c est utilisée, on obtient un état que nous proposons être l'état fondamental de la sidérite dans les approximations de la DFT classique ; l'énergie de cet état est abaissée grâce à l'apparition d'un ordre orbitalaire. L'existence d'un tel ordre dans la sidérite devra toutefois être confirmée expérimentalement.

## 8. Etude comparative de la calcite, de la magnésite et de quelques carbonates de métaux de transition (du Cr au Zn)

Dans le chapitre 1 de l'art que la sidérite fait partie d'une famille de composés isostructuraux de formule  $\text{MCO}_3$  avec M un cation divalent. EFFENBERGER *et al.* (1981) ont étudié la structure cristalline de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  et  $\text{ZnCO}_3$ . Les paramètres structuraux mesurés sont présentés Tableau 11. On constate ainsi que la magnésite, la smithsonite et la rhodochrosite possèdent des paramètres de maille très proches de ceux de la sidérite. Dans la section précédente, nous avons mis en évidence que la détermination de la densité électronique de la sidérite est délicate et consommatrice en temps de calcul. Or, la liaison cation-anion dans cette série de minéraux est fortement ionique. Il est donc envisageable d'utiliser à notre profit l'isotypie des carbonates afin d'accélérer les calculs, en substituant dans un premier temps les atomes de fer par d'autres cations divalents de façon à *dégrossir* l'optimisation de géométrie, puis en revenant aux cations Fe pour la finaliser. Malgré les nombreuses données expérimentales, il est difficile de prédire exactement lequel des trois carbonates identifiés pourrait être le meilleur candidat. Par exemple, la grande différence de structure électronique entre les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et en particulier l'absence d'électrons *3d* suggère que les comportements de ces deux solides pourraient être très différents. Par ailleurs, étant donné les caractéristiques assez originales de la structure électronique de la sidérite, il apparaît souhaitable de vérifier que l'analyse présentée dans la section 7 est correcte en l'appliquant à des carbonates de métaux voisins du fer dans le tableau périodique. Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés des carbonates de métaux de transition allant du Mn au Zn, ainsi que la calcite et la magnésite. Les carbonates de Mn, Fe, Ni et Co sont connus comme étant des composés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques (PLUMIER *et al.*, 1983). Le carbonate de Zn est diamagnétique. Le carbonate de Cu n'est pas répertorié dans la littérature et il n'est pas exclu qu'il n'existe pas expérimentalement sous cette forme ; ce qui n'empêche pas de calculer les propriétés de cette phase.

Tableau 11 : Données structurales de quelques carbonates en maille conventionnelle (hexagonale).

Composé	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>u</i>	<i>d</i> <sub>C-O</sub> (Å)	Source
<i>CaCO</i> <sub>3</sub>	4,990	17,061	367,85	0,257	1,282	<sup>a</sup>
<i>MgCO</i> <sub>3</sub>	4,633	15,013	279,05	0,277	1,285	<sup>a</sup>
<i>MnCO</i> <sub>3</sub>	4,768	15,635	307,86	0,270	1,287	<sup>a</sup>
<i>FeCO</i> <sub>3</sub>	4,692	15,380	293,17	0,274	1,287	<sup>a</sup>
<i>CoCO</i> <sub>3</sub>	4,658	14,958	281,06	0,275	-	<sup>c</sup>
<i>NiCO</i> <sub>3</sub>	4,609	14,737	271,11	0,281	-	<sup>b</sup>
<i>CuCO</i> <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
<i>ZnCO</i> <sub>3</sub>	4,653	15,026	281,68	0,276	1,286	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> EFFENBERGER *et al.* (1981), <sup>b</sup> DUCKWORTH *et al.* (2004) <sup>c</sup> PLUMIER *et al.* (1983).

### 8.1. Propriétés structurales

Le Tableau 12 présente les paramètres de maille, volume de maille et charge de Mulliken de cette série de carbonates. Ces résultats ont été obtenus par optimisation de

géométrie à partir de la maille primitive expérimentale (ou, dans le cas de  $\text{CuCO}_3$ , d'une estimation de ses paramètres de maille par extrapolation dans la série) en symétrie numérique R-3c. La Figure 23 présente la comparaison entre les volumes d'équilibre expérimentaux et modélisés. Ce volume d'équilibre est surestimé de 3 à 5 % dans tous les composés pour lesquels il existe des valeurs expérimentales, sauf dans le cas de la sidérite, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre d'après les données expérimentales du Tableau 11, on observe une différence importante de paramètres de maille entre la sidérite et la rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ), ce qui exclut de fait ce composé comme pouvant potentiellement être un simulant de la sidérite. Les composés structurellement les plus proches sont  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  et  $\text{ZnCO}_3$ . Du point de vue des charges de Mulliken, la sphérocobaltite ( $\text{CoCO}_3$ ) et la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) plus très proches de la sidérite que la magnésite.

Tableau 12 : Paramètres de la maille primitive (rhomboédrique) et charges de Mulliken de différents carbonates après optimisation de la géométrie.

Composé	$a$ (Å)	$\alpha$ (°)	$V_{eq}$ (Å <sup>3</sup> )	$q(\text{Me})$	$q(\text{O})$	$q(\text{C})$
$\text{CaCO}_3$	6,422	46,168	125,76	1,41	-0,72	0,74
$\text{MgCO}_3$	5,760	48,132	97,13	1,72	-0,77	0,60
$\text{MnCO}_3$	5,996	47,565	107,47	1,22	-0,63	0,66
<b><math>\text{FeCO}_3</math></b>	<b>5,748</b>	<b>48,385</b>	<b>97,35</b>	<b>1,16</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,66</b>
$\text{CoCO}_3$	5,711	48,431	95,61	1,10	-0,59	0,66
$\text{NiCO}_3$	5,642	48,573	92,65	1,02	-0,56	0,67
$\text{CuCO}_3$	5,701	48,151	94,24	1,01	-0,56	0,66
$\text{ZnCO}_3$	5,727	48,332	96,12	1,23	-0,62	0,62

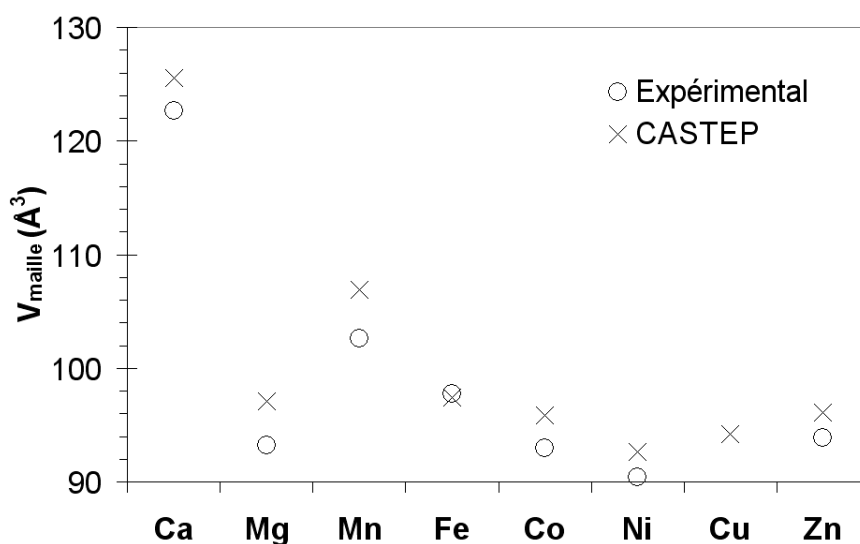


Figure 23 : Comparaison des volumes de mailles primitives expérimentales et modélisées de quelques carbonates de métaux de transitions isomorphes, calculés dans les mêmes conditions (FM ou NM, R -3c).



Le fait que le bon accord théorie-expérience observé dans le cas de la sidérite soit fortuit est ici clairement mis en évidence ; c'est le seul composé de la série dont le volume d'équilibre ne soit pas surestimé.

## 8.2. Energies

Le Tableau 13 présente l'énergie de cohésion de chacun des solides de la série. Nous avons calculé l'énergie de cohésion des carbonates pour lesquels nous avons pu trouver une référence récente (Annexe 2.2, Tableau 11, p. 239) et ces valeurs recalculées sont présentées dans le Tableau 13. Un excellent accord est observé dans tous les cas, avec un écart maximal de 2 %. Il est cependant nécessaire de noter que la correction liée à l' $E_{PZ}$  n'a été calculée dans aucun de ces cas à l'exception de la sidérite. Elle devrait être du même ordre de grandeur que celle de la sidérite, soit  $\approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et ne devrait donc pas modifier sensiblement la qualité de cet accord.

## 8.3. Effet de la symétrie numérique

Les structures de bandes de la maille primitive R-3c de la série des carbonates de métaux de transition sont présentées Figure 24 (celles de la calcite et de la magnésite étant connus et ne présentant aucune particularité, elles ne sont pas présentées). En rouge y sont représentées les bandes majoritairement de type  $3d_{up}$  et en bleu celles majoritairement de type  $3d_{down}$ . Cette séparation permet de mettre en évidence que les écarts entre les bandes d'un même groupe sont pratiquement figés dans la série ; seule changent l'énergie d'échange (écart énergétique entre le groupe  $3d_{up}$  et le groupe  $3d_{down}$ ) et  $E_{Fermi}$ , les bandes  $3d_{down}$  étant progressivement peuplées au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. On remarquera donc que, de la même manière que la structure de bande de  $\text{FeCO}_3$ , celle de  $\text{CuCO}_3$  est pathologique, avec la présence de bandes croisant le niveau de Fermi. Tous les autres composés sont obtenus comme isolants. Or, dans le cadre de l'explication aux problèmes rencontrés par la sidérite que nous avons présentés au paragraphe précédent, il nous est possible d'expliquer ce comportement. En effet, le terme spectral de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est  $^5D$ , comme  $\text{Fe}^{2+}$ . La levée de dégénérescence des états de l'ion dans le champ cristallin des carbonates va mener au schéma déjà présenté figure 3 page 19. Dans les deux cas, le dernier niveau peuplé est doublement dégénéré par symétrie.

Nous avons réalisé une optimisation de la géométrie de la maille primitive de ces carbonates en P1. Aucune différence notable n'est observée avec les mailles primitives R-3c, sauf pour le  $\text{CuCO}_3$ . Cependant dans ce cas, le comportement du code de calcul est très différent de celui de la sidérite. On n'observe pas de problème d'oscillations d'occupations ni d'oscillations de positions, mais un effet Jahn-Teller coopératif de très grande ampleur apparaît, qui stabilise fortement l'orbitale de type  $d_{z^2}$  par rapport à l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  avec laquelle elle est dégénérée en maille primitive R-3c ; l'énergie totale du système diminue de 0,12 eV/atome. Ce faisant, deux liaisons Cu-O sont brisées avec les carbonates voisins, ce qui semblerait confirmer que ce composé n'existe pas sous cette forme. Cette différence de comportement entre l'ion Cu et l'ion Fe sous forme de carbonates est tout à fait comparable à ce qui se passe dans d'autres composés : l'ion Cu est connu pour être sujet à l'effet Jahn-Teller alors que l'ion Fe est au contraire connu pour ne pas donner lieu à des effets Jahn-Teller (KUGEL & KHOMSKI, 1982).

#### 8.4. Conclusion

Bien que les paramètres de maille et charges de Mulliken de  $\text{ZnCO}_3$  soient plus proches de  $\text{FeCO}_3$  que ceux de  $\text{MgCO}_3$ , c'est ce dernier qui nous sélectionnons comme modèle de la sidérite car le magnésium ( $[\text{Ne}] 2p^6 3d^2$ ) contient un nombre d'électrons de valence plus faible que le zinc ( $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ ), ce qui rend les calculs plus rapides.

Par ailleurs, la structure électronique des carbonates de métaux de transition est cohérente avec notre analyse de celle de la sidérite. Bien que la largeur de la BI soit sous-estimée, le caractère métallique de la sidérite est donc bien dû à des effets de symétrie et non à la (mauvaise) description de la corrélation électronique dans l'approximation GGA.

Tableau 13 :  $E_C$  (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) de la série de carbonates étudiée dans ce travail.

	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{CoCO}_3$	$\text{NiCO}_3$	$\text{CuCO}_3$	$\text{ZnCO}_3$
<i>Exp.</i> , 0 K	2836,5 <sup>a</sup>	2715,0	2624,2 <sup>a</sup>	2619,2	-	2593,1 <sup>a</sup>	-	2400,4 <sup>a</sup>
CASTEP	2892,1 <sup>b</sup>	2720,0 <sup>b</sup>	2657,8 <sup>b</sup>	2622,3	2610,5 <sup>b</sup>	2578,6 <sup>b</sup>	2446,4 <sup>b</sup>	2401,0 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> valeurs non corrigées du  $\Delta\text{Cp}$

<sup>b</sup> valeurs non corrigées de l' $E_{\text{PZ}}$

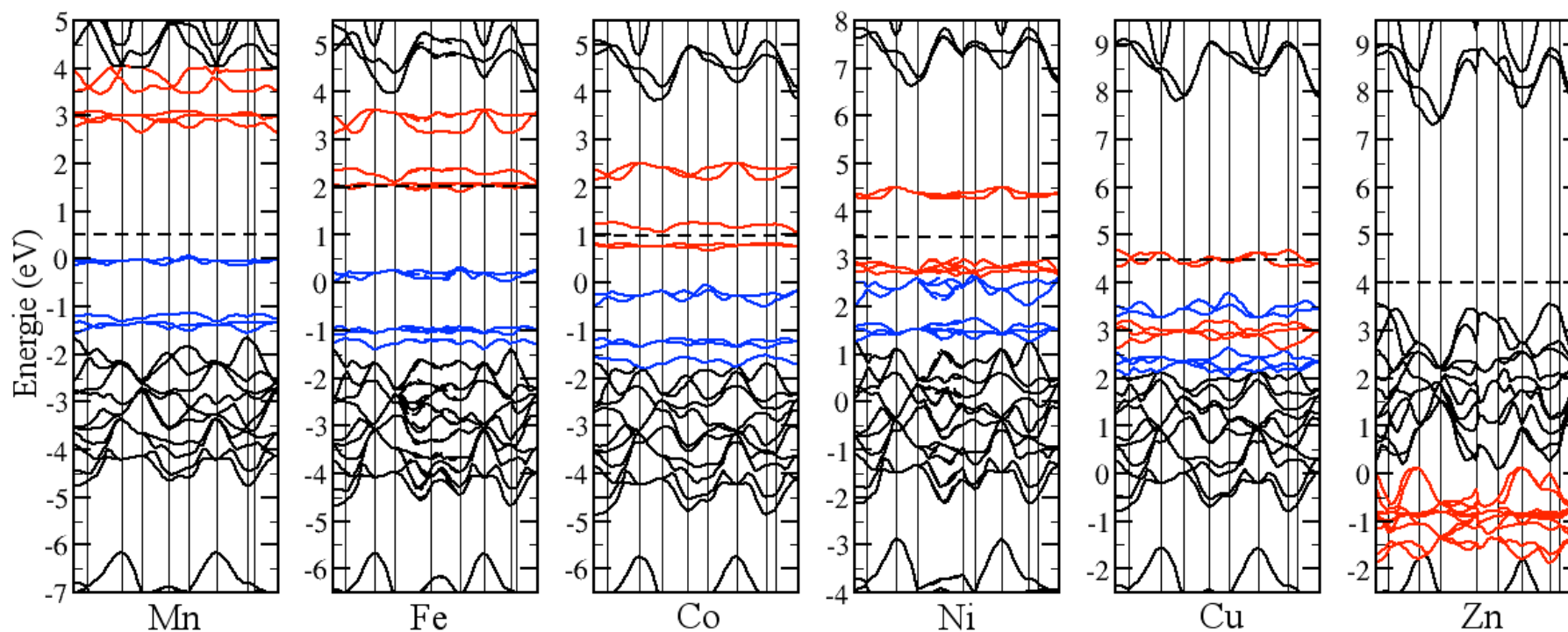


Figure 24 : Structures de bandes des composés  $\text{MCO}_3$ . En rouge : bandes de caractère majoritairement  $\text{M}(3d_{\text{down}})$ . En bleu : bandes de caractère majoritairement  $\text{M}(3d_{\text{down}})$ . En pointillés : niveau de Fermi.

## 9. Modélisations de surfaces parfaites de sidérite et de magnésite.

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que les approximations de la DFT classique et celles, numériques, du code de calcul CASTEP permettent une description satisfaisante des propriétés de la sidérite. Nous avons réalisé une étude rapide des carbonates isomorphes de la sidérite et avons identifié la magnésite comme étant susceptible d'être utilisée pour simuler la sidérite dans une première étape de la modélisation de grandes mailles. Comme nous l'avons montré précédemment (Chapitre 1, p. 39), il est très probable que la surface (10-14), qui constitue le plan de clivage parfait d'un certain nombre de carbonates (dont la sidérite) soit celle d'énergie minimale de la sidérite et de la magnésite. Des résultats préliminaires (non présentés ici) vont effectivement dans ce sens. L'objectif de cette section est de montrer l'utilité de l'exploitation de la similitude structurale entre magnésite et sidérite pour modéliser des surfaces (10-14) de sidérite. Après avoir présenté brièvement la méthode utilisée dans une première section (9.1) et vérifié que les résultats présentés sont bien convergés dans une deuxième section (9.2), nous comparons structures et énergies de surface avec les données existantes dans la littérature.

### 9.1. Modélisation de surfaces avec un code de calcul périodique

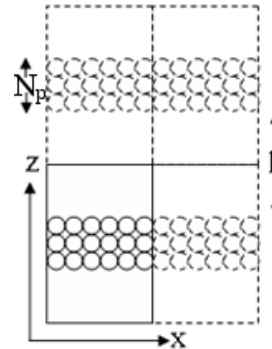
Les surfaces sont des objets périodiques en deux dimensions. La création d'une surface à partir d'un matériau massif se fait par rupture de liaisons, les liaisons les plus faibles étant les plus susceptibles de se briser. Dans les carbonates, les surfaces sont donc créées exclusivement par rupture de liaisons M-O. A l'issue du clivage, les atomes de surface sont sous-coordonnés et vont donc chercher à minimiser cette sous-coordination grâce à des déplacements d'atomes conduisant à renforcer des liaisons qui ont survécu au clivage ou à créer des liaisons supplémentaires avec les atomes voisins (reconstruction) et/ou avec des éléments n'appartenant pas à la surface (adsorption). Ce faisant, la surface acquiert une certaine rugosité et sa périodicité peut changer et ainsi devenir un multiple de la maille originelle. Cependant, la possibilité d'une reconstruction 2 x 1 de la surface (10-14) de la calcite en présence d'eau a été écartée par GEISSBÜHLER *et al.* (2004). Par ailleurs, ce type de reconstruction n'a été mis en évidence ni par WRIGHT *et al.* (2001), ni par DUCKWORTH *et al.* (2004). Pour cette raison, nous n'envisagerons pas la possibilité d'une reconstruction de la maille de surface dans ce travail.

#### 9.1.1. Effets des conditions périodiques

CASTEP utilise des conditions périodiques dans les trois directions de l'espace, alors que les surfaces sont des objets périodiques en deux dimensions. Elles sont modélisées dans des supermailles contenant, selon l'axe  $z$ , une couche de solide constituée d'un certain nombre  $N_p$  de plans atomiques et une certaine épaisseur de vide  $h$ . La périodicité selon  $z$  crée donc une alternance surface/vide, tel que représentée schématiquement en deux dimensions Figure 25. Le paramètre d'espacement  $h$  entre deux couches successives de solide a une influence non négligeable sur le résultat de la modélisation, en particulier dans les composés ioniques où l'interaction coulombienne est importante. En plus des paramètres électroniques habituels, il est donc nécessaire de vérifier que les calculs sont bien convergés par rapport au paramètre  $h$ . Nous utiliserons les paramètres  $x$  et  $y$  les plus petits possibles afin de limiter au

minimum le nombre d'atomes par maille et le volume de la maille. Ce faisant, les contraintes de symétrie imposées à la surface sont très fortes et cette surface peut ne pas être représentative, en particulier en cas de reconstruction importante de la surface.

Figure 25 : effet de la périodicité dans les trois directions de l'espace sur une surface. Seul l'axe x est représenté, le comportement selon y étant identique.



Il est expérimentalement connu (STUMM & MORGAN, 1996) que les sites de réactivité élevée des surfaces de carbonate se situent essentiellement au niveau des zones de défauts : marches, coins, etc. Cependant, la modélisation de défauts oblige à utiliser de très grandes supermailles afin de maintenir une dilution suffisante du défaut à la surface du matériau, sans quoi la situation modélisée perd sa représentativité ; ceci rend les calculs lourds et difficiles. Pour cette raison, les défauts de surface ne seront pas étudiés ici. Cela constitue une importante limite de ce travail.

### 9.1.2. Energie de surface : définition et méthode de calcul

L'énergie de surface ( $\gamma$ ) est l'énergie nécessaire pour créer une surface d'aire  $A$ . Dans le cas d'une supermaille contenant  $N_p$  plans atomiques, l'expression de cette énergie de surface est

$$\gamma_{Np} = [E_{\text{couche}}^N - N.E_{\text{solide}}]/2.A, \quad (26)$$

avec  $E_{\text{couche}}^N$  l'énergie de la supermaille modélisant la surface,  $N$  le nombre de formules de solide dans la supermaille,  $E_{\text{solide}}$  l'énergie d'une formule de solide massif. Le facteur 2 multipliant  $A$  vient du fait qu'une supermaille contient deux surfaces d'aire  $A$ .

Les atomes affleurant à la surface sont sous-coordonnés. Cela provoque une perturbation électronique qui peut se propager sur plusieurs plans atomiques. De ce fait,  $\gamma_{Np}$  est une fonction de l'épaisseur de la couche de matériau et la valeur physiquement significative de  $\gamma$  s'exprime sous la forme

$$\gamma = \lim (N_p \rightarrow \infty) \gamma_{Np} = \lim (N_p \rightarrow \infty) [E_{\text{couche}}^N - N.E_{\text{solide}}]/2.A. \quad (27)$$

Il est donc nécessaire de faire plusieurs calculs de  $N_p$  croissants et d'estimer à l'aide d'une fonction ajustée sur la courbe  $E_{\text{couche}}^N = f(N_p)$  pour quelle valeur de  $N_p$  la fonction a convergé.

## 9.2. Modélisation des surfaces (10-14) de la sidérite et de la magnésite

### 9.2.1. Convergence de l'énergie avec le nombre de plans $N_p$

Les valeurs d'énergie de surface obtenues sont influencées par le nombre  $N_p$  de plans constituant la couche étudiée. Comme on l'a vu plus haut, la présence de la surface crée une perturbation qui se propage *a minima* au plan immédiatement inférieur, qui ne peut donc pas être représentatif du solide massif que l'on cherche à représenter en cœur de couche. En conséquence, nous avons étudié l'évolution de l'énergie de surface en fonction de  $N_p$ , dans le cas particulier de la surface (10-14). L'énergie totale d'une série de mailles contenant  $N_p$  plans (10-14) de magnésite a donc été calculée. Chaque plan contient deux formules. Nous avons pris garde à conserver la même distance  $h = 15 \text{ \AA}$  de vide entre deux surfaces en regard. La Figure 26 présente l'évolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches.  $\gamma$  est égale à  $0,469 \pm 0,001 \text{ J.m}^{-2}$  et est convergée à  $0,001 \text{ J.m}^{-2}$  près dès  $N_p = 5$ .

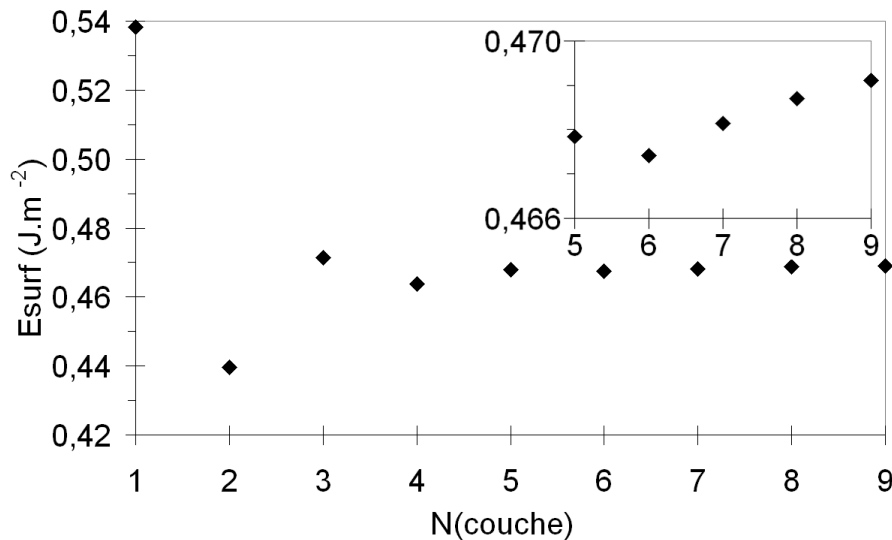


Figure 26 : énergie de la surface (10-14) en fonction du nombre de plans atomiques.

### 9.2.2. Evolution de l'énergie de surface avec $h$

De la même manière, la convergence de l'énergie d'une surface non relaxée de magnésite a été étudiée en fonction de  $h$ , l'espacement entre deux couches successives selon  $z$  et est présentée Figure 27. On constate que au-delà de  $h = 5 \text{ \AA}$ , l'énergie n'évolue pas de manière régulière en fonction de  $h$ , ce qui indique que ce sont principalement des effets numériques qui sont responsables de cette évolution. Bien qu'on ne puisse donc pas affirmer que l'on ait atteint une convergence au regard de  $h$  même pour  $h > 20 \text{ \AA}$ , on notera que l'échelle de la Figure 27 est équivalente à celle de l'encadré de la Figure 26. De ce fait, l'influence de  $h$  sur l'énergie est négligeable devant celui de  $N_p$  ; pour une précision de  $0,001 \text{ \AA}$  sur l'énergie de surface, une valeur de  $h = 7 \text{ \AA}$  donne un résultat équivalent à celui de  $h = 24 \text{ \AA}$ . On notera toutefois que la surface étudiée est une surface neutre dont le relief est très faible ; en présence d'ions adsorbés en surface, il est probable que l'influence de  $h$  sera beaucoup plus importante.

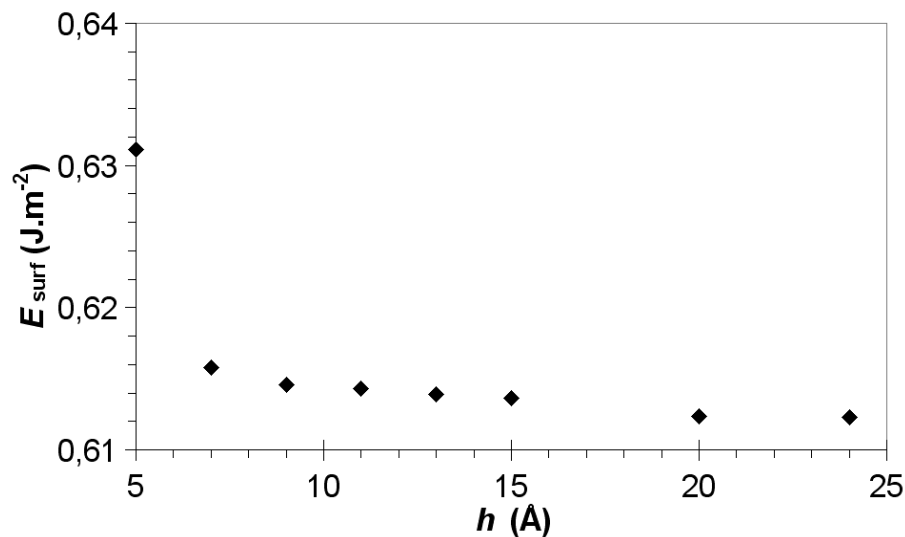
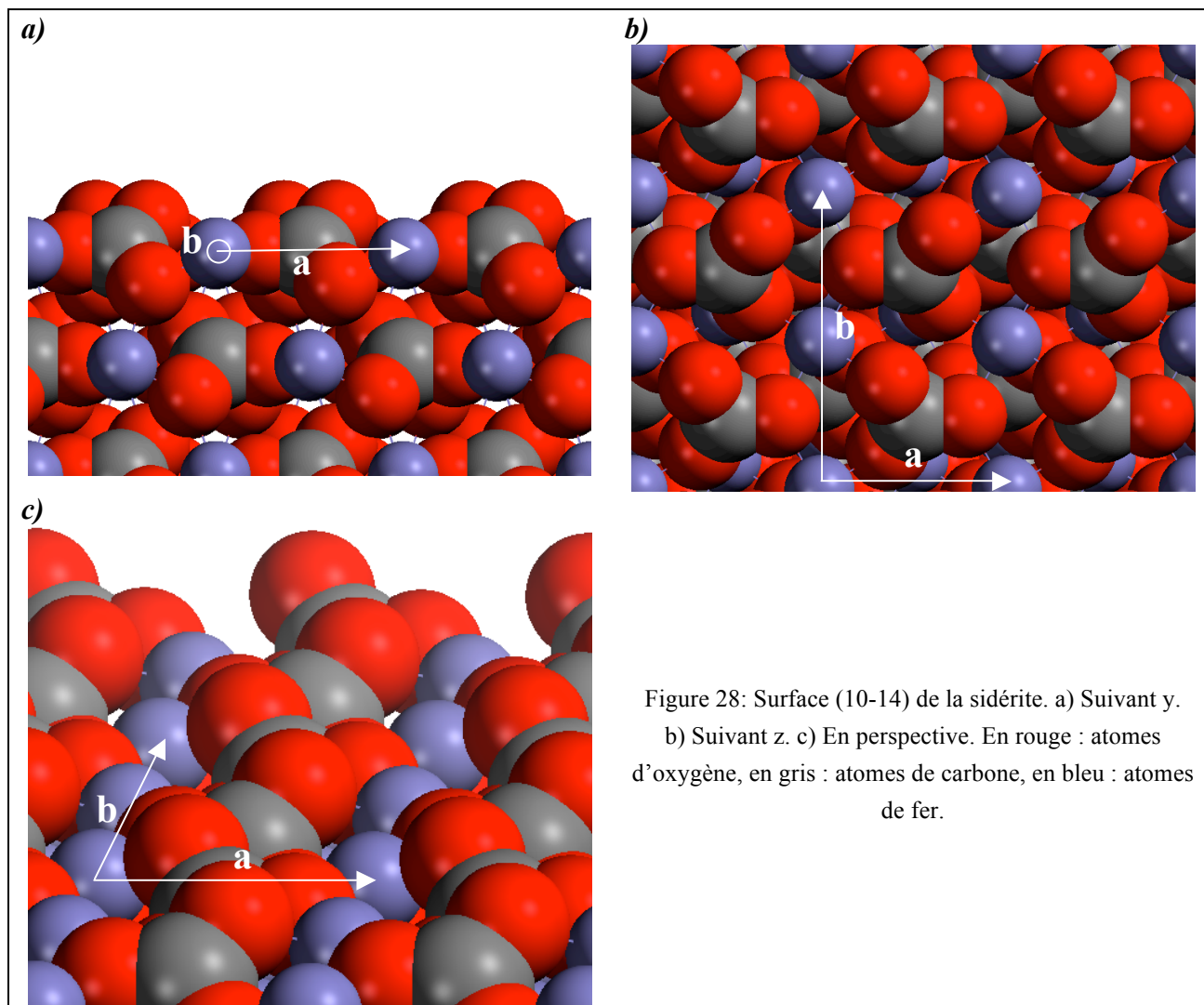


Figure 27 : énergie de la surface (10-14) en fonction de la hauteur de l'espace entre les couches selon z.

### 9.3. Résultats

#### 9.3.1. Structure et relaxation des surfaces

La surface (10-14) de la sidérite non relaxée, c'est-à-dire avant les déplacements des atomes consécutifs au clivage, est présentée Figure 28. Chaque plan atomique (10-14) est stœchiométrique. Comme dans le cas de la calcite, la maille unitaire de surface est rectangulaire, de paramètres  $a = 4,6916 \text{ Å}$  et  $b = 7,4585 \text{ Å}$  avec un espacement  $e = 2,79 \text{ Å}$  entre deux couches successives. Les carbonates font un angle  $\alpha \approx 43,4^\circ$  avec le plan de la surface. La surface (10-14) de la magnésite non relaxée possède une structure identique, mais des paramètres de maille légèrement plus faibles :  $a = 4,636 \text{ Å}$ ,  $b = 7,331$ , avec  $e = 2,75 \text{ Å}$  et un angle  $\alpha \approx 43,1^\circ$ .



La modification des positions atomiques induite par une optimisation de géométrie de la supermaille modélisant une surface (10-14) peut être visualisée sur la Figure 29. Les atomes de magnésium de la surface se rapprochent de  $0,13 \text{ \AA}$  du plan inférieur tandis que les carbonates pivotent, ce qui réduit l'angle  $\alpha$ . Une relaxation de nature identique bien que beaucoup plus faible (déplacement  $< 0,02 \text{ \AA}$ ) est observée pour le premier plan sous la surface, ce qui indique que la perturbation liée à la présence de la surface pénètre sur plusieurs plans dans le matériau. On n'observe cependant aucune relaxation du troisième plan, qui constitue le coeur du solide. En effet, en raison d'une symétrie numérique qui image entre elles la moitié inférieure et la moitié supérieure de la couche selon  $z$ , les déplacements d'atomes dans le plan central sont très contraints et la résultante des éventuelles forces de relaxation est faible ou nulle. Si le nombre de couches de solide modélisées n'est pas suffisant, les forces exercées sur le haut de la maille et sur le bas de la maille peuvent interagir, s'annihilant mutuellement au-delà de la couche centrale et réduisant l'ampleur de la reconstruction. Durant l'optimisation, les forces sont minimisées et  $F_{\max} < 0,025 \text{ eV.\AA}^{-1}$ . Enfin, la pression à l'issue de l'optimisation est de  $-0,76 \text{ GPa}$ , ce qui est suffisamment faible pour que les contraintes résiduelles n'aient pas d'influence significative sur l'énergie de surface issue du calcul.



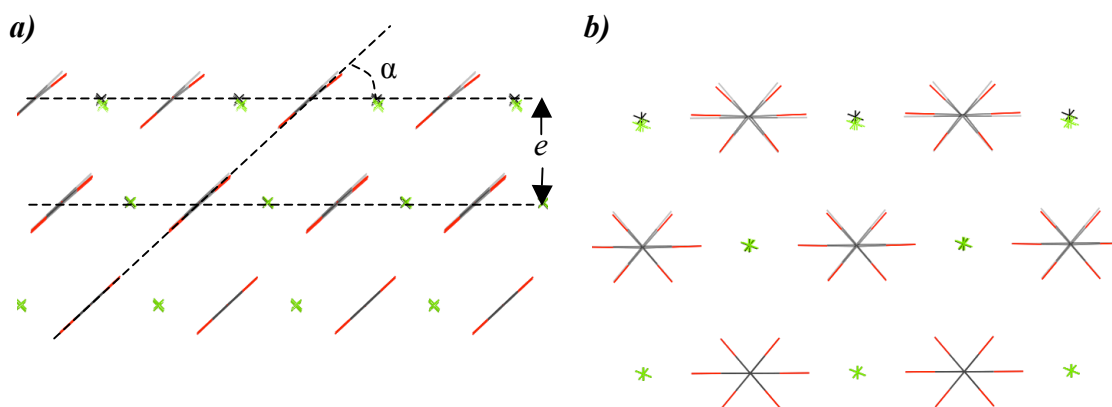


Figure 29 : Relaxation de la surface (10-14) de la magnésite a) Vue suivant x. b) Vue suivant y. L'état initial est représenté en niveaux de gris. Le plan atomique du bas de la figure constitue le cœur de la couche de matériau et contient un centre d'inversion.

La différence de temps de calcul entre surfaces de sidérite et de magnésite équivalentes est extrêmement important. Ainsi, dans nos calculs, l'obtention de la première convergence SCF nécessite environ  $\approx 6$  s/processeur pour la magnésite, contre  $\approx 450$  s/processeur pour une maille identique de sidérite, avec les mêmes options de calcul (nombre de points K, cut-off, critères de convergence). Nous avons effectué séparément l'optimisation de la géométrie de surfaces de sidérite et de magnésite identique, créées par clivage de leur cristal parfait optimisé en GGA. Initialement,  $F_{\max} \approx 2 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$ . L'optimisation de géométrie complète prend un total de  $3.10^4$  s.processeur pour la magnésite contre  $1,4.10^7$  s.processeur pour la sidérite, à l'issue de quoi on obtient  $F_{\max} < 0,02 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$ . La durée d'optimisation d'une maille de surface de sidérite nécessite donc environ deux ordres de grandeur supplémentaires en temps de calcul.

Afin de réduire cette durée de calcul, il est possible d'utiliser les surfaces de magnésite optimisées comme prototypes de surfaces de sidérite. Après substitution des atomes de magnésium par des atomes de fer dans la structure optimisée, les forces sont  $F_{\max} < 0,25 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$  ; elles augmentent donc typiquement d'un ordre de grandeur avec la substitution. Durant l'optimisation de la surface de sidérite issue du clivage du cristal parfait,  $F_{\max} < 0,25 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$  est atteint après  $6,5.10^6$  s.processeur, soit  $\approx 50 \%$  du temps total de calcul ; cela correspond au temps qui peut donc être économisé au prix d'une manipulation simple.

Dans le cas de la magnésite, un bon accord structural est observé avec les résultats de DUCKWORTH *et al.* (2004), mais pas avec ceux de WRIGHT *et al.* (2001). Cette différence fait peser un doute sur la qualité des potentiels d'interaction utilisés par WRIGHT *et al.* (2001). En effet, ces auteurs observent une relaxation des positions des atomes de magnésium de la surface de  $0,36 \text{ \AA}$ , contre  $0,17 \text{ \AA}$  dans nos calculs, la relaxation se propageant à la deuxième couche, avec un déplacement de  $0,43 \text{ \AA}$ , contre une relaxation négligeable ( $< 0,02 \text{ \AA}$ ) dans nos résultats. De plus, ils observent l'apparition d'une distorsion de l'angle dièdre O-C-O-O, qui n'est pas observée dans nos calculs et qui a été critiquée par DUCKWORTH *et al.* (2004).

### 9.3.2. Comparaison des énergies de surfaces relaxées

Le Tableau 14 présente les énergies des surfaces (10-14) de la sidérite et de la magnésite. A notre connaissance, il n'existe aucune valeur expérimentale de  $\gamma$ , l'énergie de la

surface nue face au vide, dans les cas de la sidérite ou de la magnésite. Cela se justifie car une telle valeur serait extrêmement complexe à mesurer en particulier dans le cas de la sidérite, d'une part à cause de sa forte réactivité face à l'oxygène de l'air et d'autre part parce qu'il n'existe pas de méthode connue de synthèse de monocristaux de sidérite. Le paragraphe 10, qui a pour objectif l'étude de la chimisorption sur ces surfaces, autorisera plus de comparaisons avec les résultats expérimentaux. Il convient aussi de rappeler que les énergies de surface sont ici calculées à 0 K. L'effet de la température ne sera pas pris en compte dans ce travail, car il nécessite la connaissance de l'entropie de la surface, que nous n'avons pas déterminée.

Dans le cas de la magnésite, on observe un bon accord entre nos résultats et ceux de DUCKWORTH *et al.* (2004). Parce que le modèle utilisé par WRIGHT *et al.* (2001) autorise une plus grande relaxation que celui de DUCKWORTH *et al.* (2004), l'énergie de surface qu'ils ont calculé est beaucoup plus faible et probablement sous-estimée. Dans le cas de la sidérite, l'accord avec les résultats de DUCKWORTH *et al.* (2004) est moins bon que dans le cas de la magnésite. Or, le modèle utilisé par DUCKWORTH *et al.* (2004) ne permet pas de décrire correctement le très faible caractère covalent de la liaison Fe-O et, de ce fait, pourrait sous-estimer l'énergie de cette liaison. Cela conduirait ainsi à une trop faible relaxation de la surface de la sidérite et à une sous-estimation de l'énergie de cette surface. Il est toutefois difficile, en l'absence de données expérimentales et d'informations supplémentaires, de discuter plus avant de ces résultats.

Tableau 14 : Energies de la surface (10-14) de la sidérite et de la magnésite

<i>Solide</i>	<i>Cette étude</i>	<i>DUCKWORTH et al. (2004)</i>	<i>WRIGHT et al. (2001)</i>
<i>MgCO<sub>3</sub></i>	0,46(6)	0,478	0,232
<i>FeCO<sub>3</sub></i>	0,33(9)	0,471	-

#### 9.4. Conclusions

Nous avons mis en évidence que les énergies de surfaces obtenues sont convergées par rapport au nombre de plans et à l'espace interplanare pour  $N_p = 5$  et  $h = 15$  Å, résultats qui seront utilisés dans la suite de ce travail. L'énergie de la surface (10-14) de la magnésite est obtenue avec un bon accord avec les résultats de DUCKWORTH *et al.* (2004), mais nous proposons que l'énergie de la surface (10-14) proposée par ces auteurs ait été surestimée, le modèle utilisé ne permettant pas de simuler avec précision le caractère de la liaison Fe-O. Nous proposons une valeur révisée de l'énergie de surface de la sidérite, qui devra toutefois être confirmée lors d'études ultérieures. Enfin, nous avons présenté une méthode permettant d'économiser environ 50 % du temps total de calcul nécessaire à l'optimisation d'une maille de sidérite.

## 10. Rétention de molécules sur la surface (10-14) de la sidérite et de la magnésite

Dans cette partie, on s'intéressera plus particulièrement à l'énergie de liaison de molécules à la surface de la magnésite et de la sidérite. L'énergie de liaison d'une molécule s'exprime sous la forme

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{rétention}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{molécule}}), \quad (28)$$

avec  $E_{\text{rétention}}$  l'énergie statique du système contenant la surface et la molécule adsorbée,  $E_{\text{surface}}$  l'énergie statique de la surface nue et  $E_{\text{molécule}}$  l'énergie statique de la molécule dans le vide. Notons que pour des raisons évidentes d'interaction entre molécules voisines,  $E_{\text{liaison}}$  ainsi définie dépend du taux de recouvrement de la surface en molécules adsorbées.

Il est nécessaire que la maille contenant la surface soit exactement la même pour les calculs de  $E_{\text{rétention}}$  et  $E_{\text{surface}}$ , de manière à ce que les erreurs résiduelles de convergence (en nombre d'ondes planes, points K, etc.) se compensent dans l'équation (28).

### 10.1. Adsorptions non dissociative et dissociative de dioxygène.

Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude de rétention du dioxygène à la surface des carbonates. Cependant, ROSSO *et al.* (1999) ont étudié la rétention de  $O_2$  à la surface (100) de la pyrite (plan de clivage parfait) par modélisation *ab initio* de type Hartree-Fock. La molécule de dioxygène s'y adsorbe préférentiellement sur les atomes de fer pentacoordonnés de la surface et la dissociation du dioxygène en surface sur deux sites de fer est énergétiquement favorable.

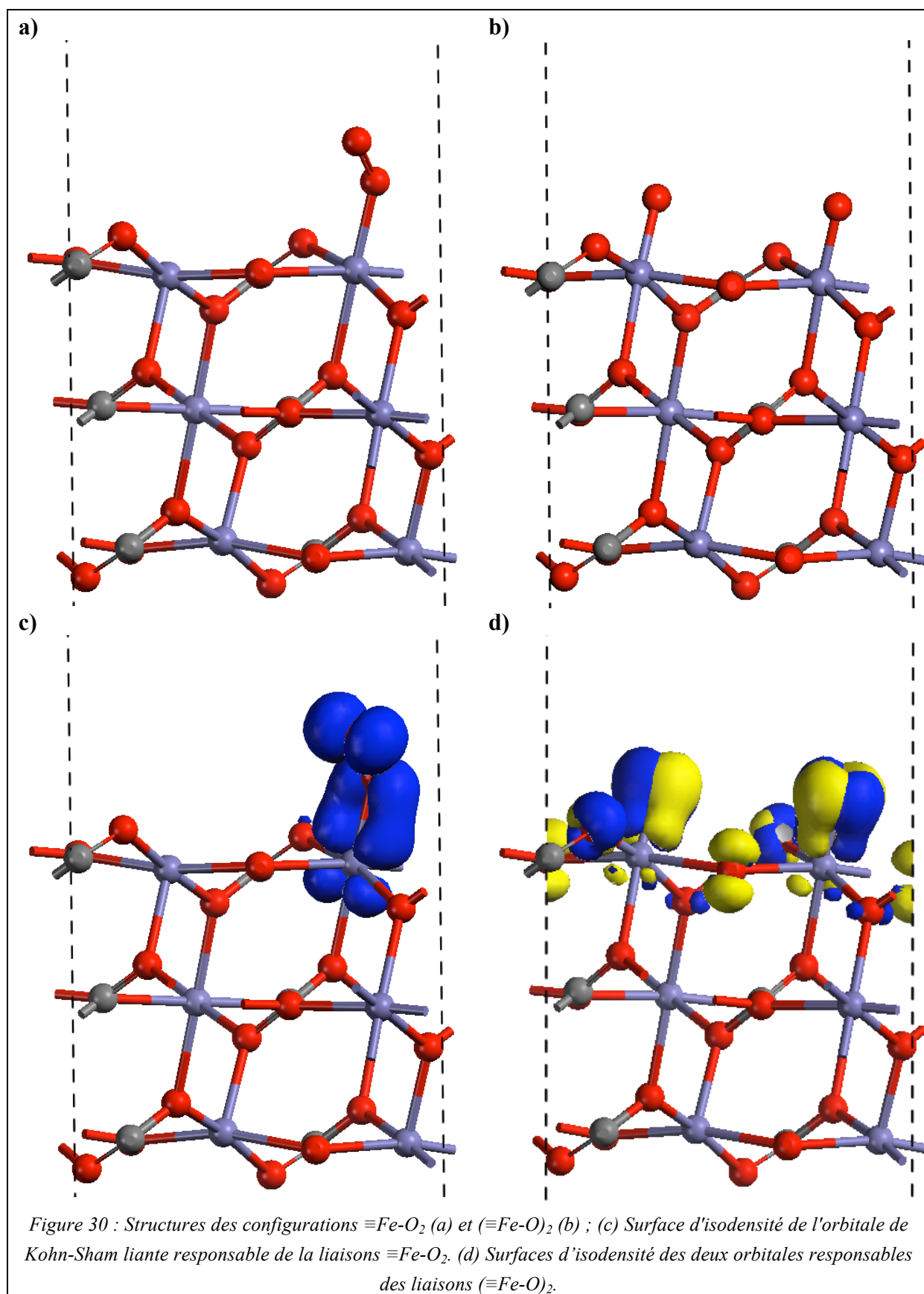
La rétention de l'oxygène moléculaire à la surface de la magnésite est étudiée dans une maille constituée d'une couche de quatre plans (10-14) contenant chacun quatre formules de  $MgCO_3$  et, à la surface de la sidérite, dans une maille constituée d'une couche de trois plans (10-14) contenant chacun deux formules  $FeCO_3$ . Après relaxation des positions atomiques de ces deux mailles face au vide, une molécule d' $O_2$  est ajoutée dans la maille. L'adsorption de la molécule d'oxygène sur les surfaces de magnésite et de sidérite ne peut se faire que sur les cations, ce que nous avons observé au cours de ce travail. Deux structures différentes ont été obtenues par optimisation de géométrie. Dans la première, l'un des deux atomes de la molécule d' $O_2$  est lié à un cation de la surface. Cette configuration est notée  $\equiv M-O_2$ . Dans la seconde configuration, la molécule d' $O_2$  s'est dissociée et les deux atomes d'oxygène sont maintenant liés à deux cations de la surface, la configuration étant notée  $(\equiv M-O)_2$ . Le Tableau 15 présente les énergies de liaison pour ces deux types de structures. Dans le cas de la magnésite, l'énergie de liaison est positive dans les deux configurations. La formation de liaison entre la molécule d'oxygène et la surface est donc énergétiquement défavorable. Dans le cas de la sidérite cependant, les énergies de liaison sont toutes les deux négatives et on obtient les deux configurations présentées Figure 30a et b. Il y a formation d'une liaison covalente entre l'atome de fer de surface et la molécule d' $O_2$ , comme le montre la Figure 30c. L'existence de lobes semblables autour de l'atome d'oxygène lié au fer de

surface ainsi que d'un plan médian de densité électronique nulle montre que les quatre lobes observés sont ceux d'une orbitale moléculaire antiliante de type  $\pi_X^*$  de l'oxygène. Or le diagramme des orbitales de la molécule  $O_2$  libre et à l'état fondamental (triplet  $X^3\Sigma_g^-$ ) est bien connu : la HOMO est formée de deux orbitales dégénérées  $\pi_X^*$  et  $\pi_Y^*$ , peuplées chacune d'un électron ; c'est l'une de ces deux orbitales qui intervient ici. Enfin, les quatres lobes présents autour du fer et leur jonction avec les lobes de l'orbitale moléculaire révèlent que la liaison responsable de l'adsorption est réalisée par une orbitale liante  $\pi_{dp}$ . L'adsorption s'interprète donc simplement comme la formation d'une liaison covalente liante entre le Fe et l'un des deux électrons de valence de la molécule d'oxygène. Lorsque la molécule se dissocie, il y'a alors formation d'une deuxième liaison covalente du même type, comme le montre la Figure 30d. Cette configuration est la plus stable des deux.

L'énergie d'adsorption non dissociative d'une molécule d' $O_2$  à la surface de la sidérite est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Rosso *et al.* (1999) à la surface (100) de la pyrite ( $-39 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ce n'est pas le cas de l'énergie d'adsorption dissociative, qui est beaucoup plus faible dans notre étude. Or, le deuxième site modélisé par Rosso *et al.* (1999) est un site fortement sous-coordonné, favorisant de ce fait la réactivité ; aux dires des auteurs, l'énergie de cette configuration est donc surestimée, ce qui justifie la différence observée.

Tableau 15 : Energies de liaison de la molécule d'oxygène sur les sites de surface de la magnésite et de la sidérite. L'énergie est exprimée en  $\text{kJ} \cdot (\text{mol d}'O_2)^{-1}$ . Les énergies d'adsorptions à la surface de la pyrite calculées par Rosso *et al.* (1999) sont présentées pour comparaison.

	$E_{\text{liaison } \equiv M-O_2}$	$E_{\text{liaison } (\equiv M-O)_2}$
Magnésite	+115	+329
Sidérite	-52	-123
Pyrite (ROSSO <i>et al.</i> , 1999)	-39	-1757



Dans une telle configuration, il est probable que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  auxquels les atomes d'oxygène se sont liés se soient oxydés. Le Tableau 16 présente respectivement la charge de

Mulliken ainsi celle calculée dans le modèle des liaisons de valence (BVM) des ions Fe sur lesquels sont adsorbées les molécules d'oxygène, ainsi que les valeurs moyennes mesurées sur les ions Fe de la surface pure, pour référence. On observe de très faibles différences de charges de Mulliken entre les différents cas, ce qui avait été observé par ROSSO *et al.* (1999) sur la pyrite. Ce résultat peut être éclairé par les travaux de JENG *et al.* (2004) portant sur la modélisation en DFT+*U* de la magnétite. Dans ce solide, il existe plusieurs sites de fer qui sont considérés comme de valence  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ; cependant, JENG *et al.* (2004) montrent que les charges portées par ces deux sites sont respectivement de +2,4 et +2,6 en accord avec les charges calculées à l'aide du modèle BVM par WRIGHT *et al.* (2001). Donc, bien que les différences de charge observées soient faibles, elle pourraient être représentatives. En effet, lorsqu'on calcule les charges formelles à l'aide du modèle de liaison de valence, on constate que l'évolution des distances interatomiques est compatible avec l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tableau 16 : Charge de Mulliken et charge en modèle des liaisons de valence (BVM) du fer dans la sidérite. Entre parenthèses, les valeurs de charge de Mulliken normalisée à l'aide de celles de la surface pure.

	$q_{\text{Mulliken}} (e^-)$	$q_{\text{BVM}} (e^-)$
Surface pure	1,18 (2,00)	2,0
$\equiv\text{Fe}-\text{O}_2$	1,25 (2,12)	2,4
$(\equiv\text{Fe}-\text{O})_2$	1,27 (2,15)	3,2

## 10.2. Adsorption d'une molécule d'eau.

L'adsorption de molécules d'eau et l'hydratation de surfaces de carbonate ont été largement étudiées expérimentalement (par exemple FENTER *et al.*, 2000 ; GEISSBÜHLER *et al.*, 2004) mais surtout théoriquement (DE LEEUW & PARKER, 1997 ; WRIGHT *et al.*, 2001 ; KERISIT *et al.*, 2003 ; DUCKWORTH *et al.*, 2004). Ainsi, la molécule d'eau est connue pour former une liaison de type charge-dipole relativement rigide avec les cations de la surface et pour y être adsorbée majoritairement sous forme non dissociée. Un comportement identique est observé à la surface (100) de la pyrite (ROSSO *et al.* 1999, STIRLING *et al.*, 2003), mais la liaison  $\text{Fe}-\text{OH}_2$  est essentiellement covalente, formée par transfert de charge d'un doublet non liant de la molécule d'eau vers l'orbitale vide de type  $d_{22}$  (et rétrocession partielle), comme le montre la Figure 31. On peut donc s'attendre à ce que la réaction d'adsorption de la molécule d'eau soit plus exothermique à la surface de la sidérite qu'à celle de la magnésite.

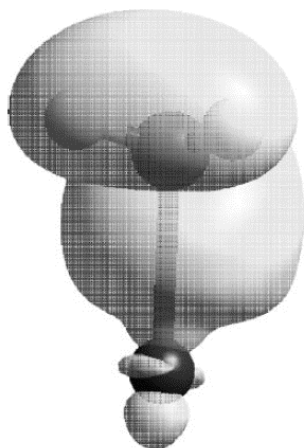


Figure 31 : Orbitale moléculaire responsable de la liaison pyrite- $\text{H}_2\text{O}$ , d'après STIRLING et al. (2003).

Cette étude a été réalisée à la surface de la magnésite dans une maille constituée de quatre plans de magnésite, chaque plan contenant quatre formules de  $\text{MgCO}_3$ . Après relaxation des positions atomiques face au vide, une molécule d'eau est ajoutée dans la maille. Contrairement à la molécule de dioxygène, la molécule d'eau peut se lier de deux manières différentes avec la surface sans se dissocier. Dans la première configuration, qui est présentée Figure 32 et notée  $\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2$ , la molécule d'eau est liée à un cation de la surface par une liaison métal-oxygène. On observe de plus la formation d'une liaison hydrogène avec un carbonate de surface voisin ( $d = 1,89 \text{ \AA}$ ). L'énergie de liaison de cette configuration est  $E_{\text{liaison}}(\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2) = -78 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Dans la deuxième configuration, qui est présentée Figure 33 et notée  $\equiv\text{CO}_3-\text{HOH}$ , la molécule d'eau est liée à un carbonate de surface par une liaison hydrogène ( $d = 1,88 \text{ \AA}$ ). L'énergie de liaison de cette configuration est  $E_{\text{liaison}}(\equiv\text{CO}_3-\text{HOH}) = -17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il apparaît donc beaucoup plus favorable pour la molécule d'eau d'effectuer une liaison avec un cation de la surface.

Pour simuler la rétention d'eau à la surface de sidérite, nous sommes repartis des structures obtenues à l'issue de l'optimisation de géométrie à la surface de la magnésite (Figure 32 et Figure 33). Nous y avons substitué les atomes de magnésium par des atomes de fer, en configuration haut spin. Un premier calcul de la structure électronique a été réalisé, de manière à pouvoir évaluer les différences de forces générées par la substitution. On constate ainsi que les  $F_{\text{max}}$  passent de  $0,03 \text{ eV.\AA}^{-1}$  à  $0,24 \text{ eV.\AA}^{-1}$ , comme dans le cas des mailles contenant des surfaces pures. La substitution a aussi provoqué une augmentation de la durée de calcul pour atteindre la convergence, passant typiquement  $\approx 30 \text{ s/processeur}$  pour la magnésite à  $\approx 2000 \text{ s/proc}$  pour la sidérite, en bon accord avec ce qui avait été observé sur les surfaces nues. Cependant, ici encore nous n'avons pas pu effectuer d'optimisation de la géométrie par manque de temps.

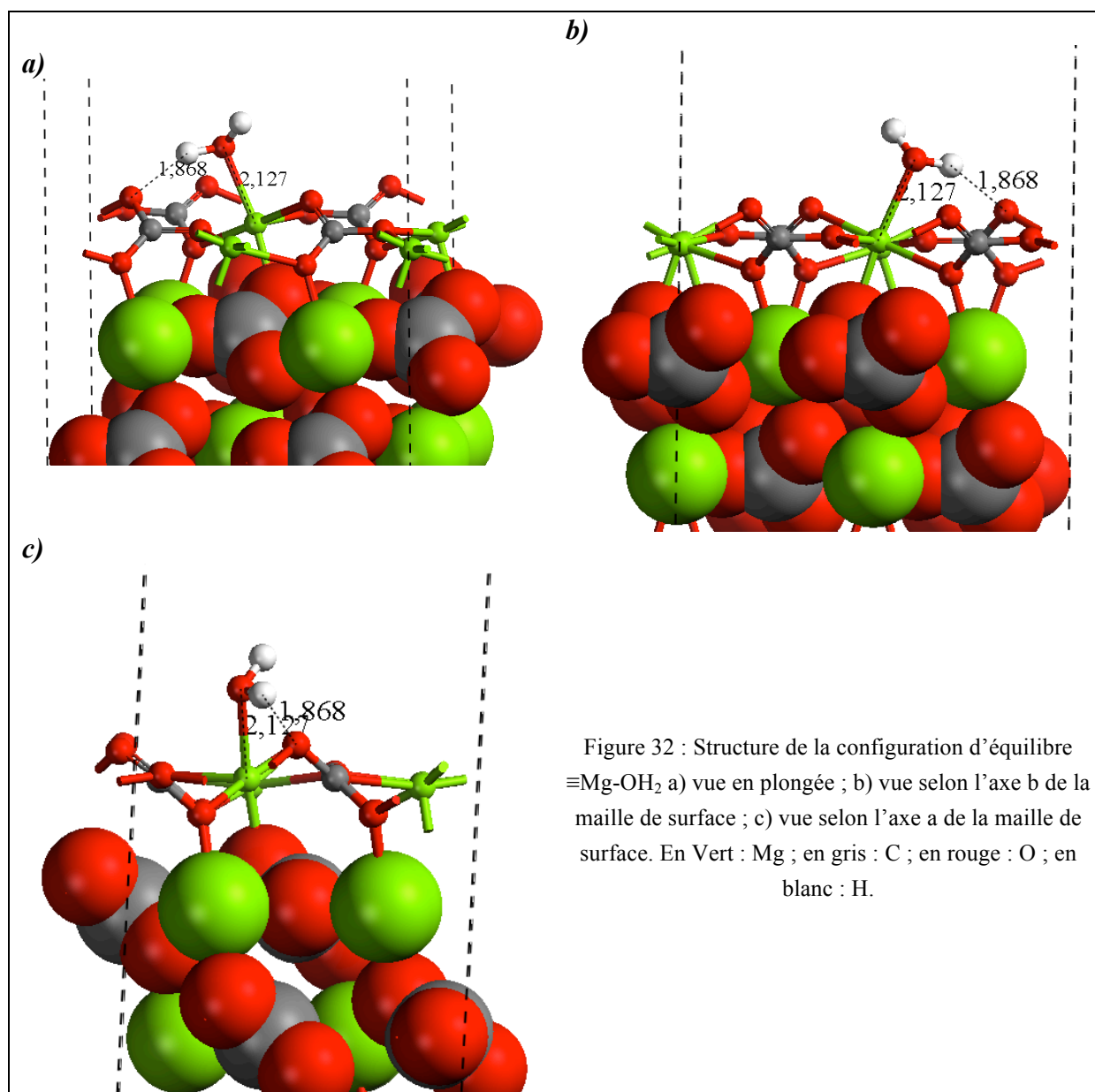
On peut comparer la valeur de l'énergie de liaison d'une molécule à la surface de la magnésite, que nous avons calculé comme étant  $E_{\text{liaison}}(\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2) = -78 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , avec l'énergie  $E_{\text{hydr}} = -60,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  proposée par WRIGHT *et al.* (2001) qui résulte d'un calcul en potentiels paramétrisés ; les deux énergies sont relatives à une mole de molécules adsorbées,

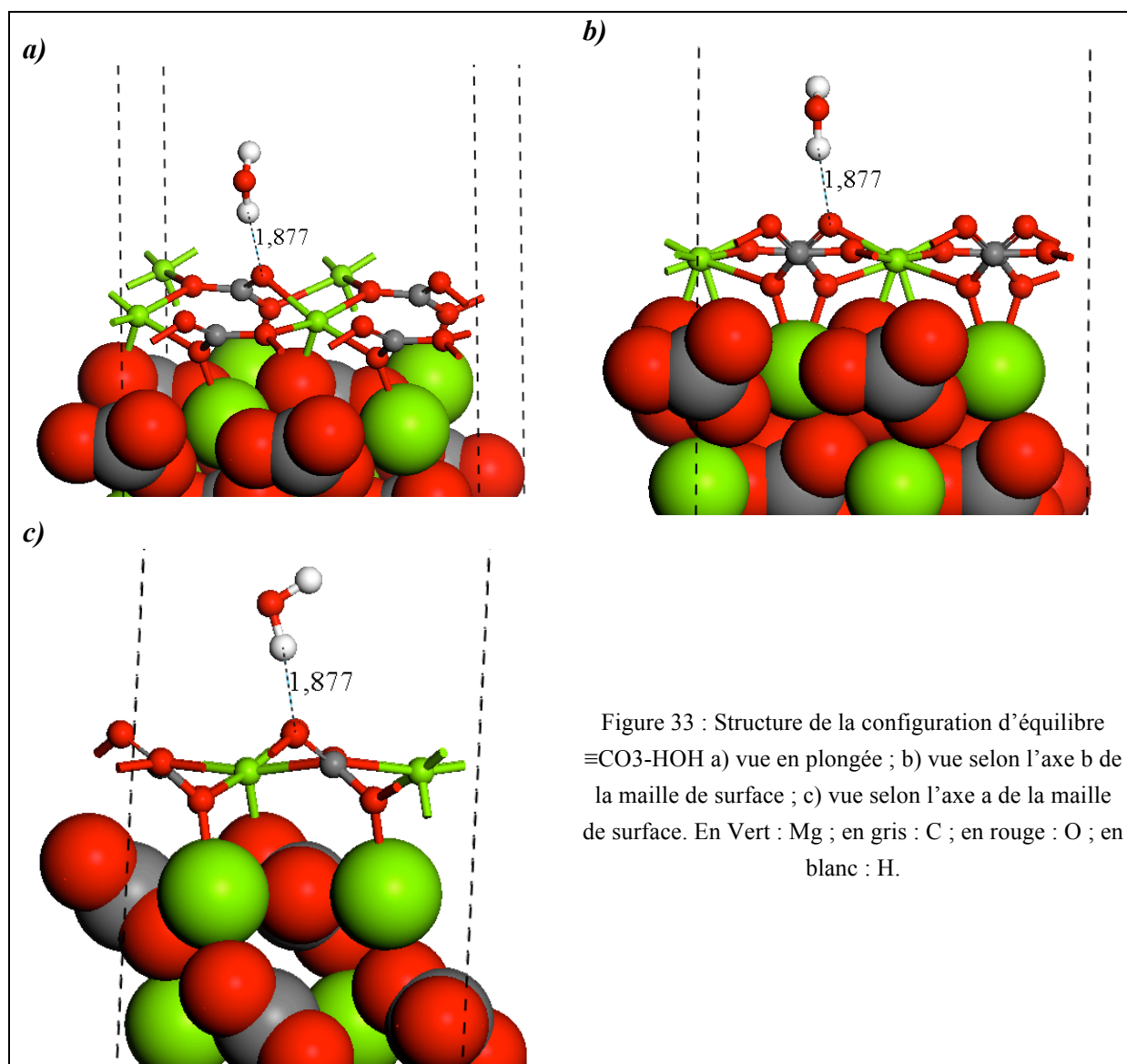
mais  $E_{\text{hydr}}$  correspond à un taux de couverture de 1 (tous les sites cationiques de surface sont occupés). L'énergie de formation de la liaison hydrogène entre la molécule d'eau du complexe  $\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2$  et le carbonate voisin est comparable à celle de  $\equiv\text{CO}_3-\text{HOH}$ , soit  $-17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dans le cas d'une surface complètement hydratée, chaque molécule d'eau adsorbée à la surface est liée à une ou deux molécules d'eau formant un second plan d'hydratation, comme cela a été montré par FENTER *et al.* (2000) dans le cas de la calcite. On notera que l'énergie de ces liaisons n'entre pas dans le calcul de l'énergie d'hydratation car elles sont présentes dans l'eau liquide. Nous avons calculé dans les mêmes approximation un ordre de grandeur de l'énergie de formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau<sup>18</sup> comme étant égal à  $-22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Energétiquement, la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau est donc plus favorable que celle de  $\equiv\text{CO}_3-\text{HOH}$  et il est peu probable que cette dernière soit représentative de la configuration la plus stable d'une surface hydratée. Par conséquent, considérant que la structure réelle peut être obtenue, à partir de notre résultat  $\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2$ , en remplaçant la liaison hydrogène-carbonate par deux liaisons hydrogène vers la phase liquide, on en déduit une énergie d'hydratation de la magnésite comme étant simplement la différence entre  $E_{\text{liaison}}(\equiv\text{Mg}-\text{OH}_2)$  et  $E_{\text{liaison}}(\equiv\text{CO}_3-\text{HOH})$ . L'énergie d'hydratation ainsi calculée, de  $-61 \text{ kJ/mol}$ , est en très bon accord avec la valeur proposée par WRIGHT *et al.* (2001).

---

<sup>18</sup> Par différence entre l'énergie d'une maille contenant deux molécules d'eau liées et deux fois l'énergie d'une maille contenant une molécule d'eau







### 10.3. Rétention de l'ion sélénite

Il n'existe, à notre connaissance, aucun travail de modélisation atomistique de la rétention de l'ion sélénite dans la littérature. Cependant, BLANCHARD *et al.* (2007) ont modélisé *ab initio* la rétention de l'ion  $\text{As}(\text{OH})_3$  à la surface (100) de la pyrite en DFT. Cette modélisation n'était apparemment pas problématique et montre que la méthode permet d'obtenir de bons accords avec les distances interatomiques expérimentales mesurées par EXAFS.

Nous avons envisagé la possibilité de formation de seulement trois types de complexes. En effet, nos résultats relatifs à O, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O suggèrent que la rétention de molécules contenant de l'oxygène s'effectue par formation de liaisons entre les atomes d'oxygène et les cations de la surface. L'ion sélénite  $\text{SeO}_3^{2-}$  pourrait donc se lier soit en substituant directement un ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  de la surface, soit par chimiesorption sur la surface avec formation d'une, de deux ou de trois liaisons cation-oxygène. Afin de pouvoir comparer les structures et les énergies de formation de ces quatre configurations, nous utilisons une série de mailles de

composition et de volume identique ( $C_{20}H_4O_{66}Mg_{20}Se_2$ ). Ces mailles ont été construites à partir d'une couche de magnésite composée de cinq plans (10-14) de quatre formules  $MgCO_3$  relaxée face au vide avec  $h \approx 23 \text{ \AA}$ . Une opération de symétrie  $i$  a été conservée afin d'alléger le calcul et d'imager les deux surfaces. Deux molécules  $SeO_3$  (images l'une de l'autre par symétrie) sont ensuite ajoutées dans la maille, ainsi que quatre H, de manière à ce que la maille soit globalement neutre. Quatre configurations distinctes de cette maille ont été obtenues par optimisation de géométrie : il s'agit des cas n°1 à 4, qui sont présentés dans les Figure 34 à Figure 37. Les atomes constituant le solide massif y sont visualisés sous forme de sphères de rayons égaux à 0,7 fois les rayons de Van der Waals des atomes considérés. Le code couleur utilisé est présenté Figure 34.

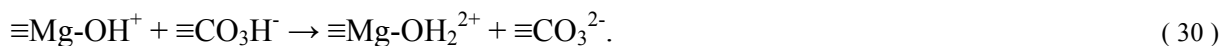
Dans le cas n°1, une molécule de  $HSeO_3$  est adsorbée sur la surface de magnésite, laquelle contient un groupement  $\equiv CO_3H$  (Figure 34).

Dans le cas n°2, une molécule de  $SeO_3$  est placée en substitution d'un groupement  $\equiv CO_3$  de la surface ; ce dernier est adsorbé sur la surface de magnésite sous forme de  $HCO_3$  et la surface elle-même contient un groupement  $\equiv CO_3H$  (Figure 35).

Le cas n°3 est issu d'une optimisation d'une maille semblable à celle du cas n°2. Cependant, durant l'optimisation de la géométrie, deux groupements  $CO_3H$  réagissent pour former  $\equiv CO_3$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  (Figure 36). La succession de réactions chimiques se produisant au cours de l'optimisation de géométrie peut être résumée par les deux réactions bilans



et

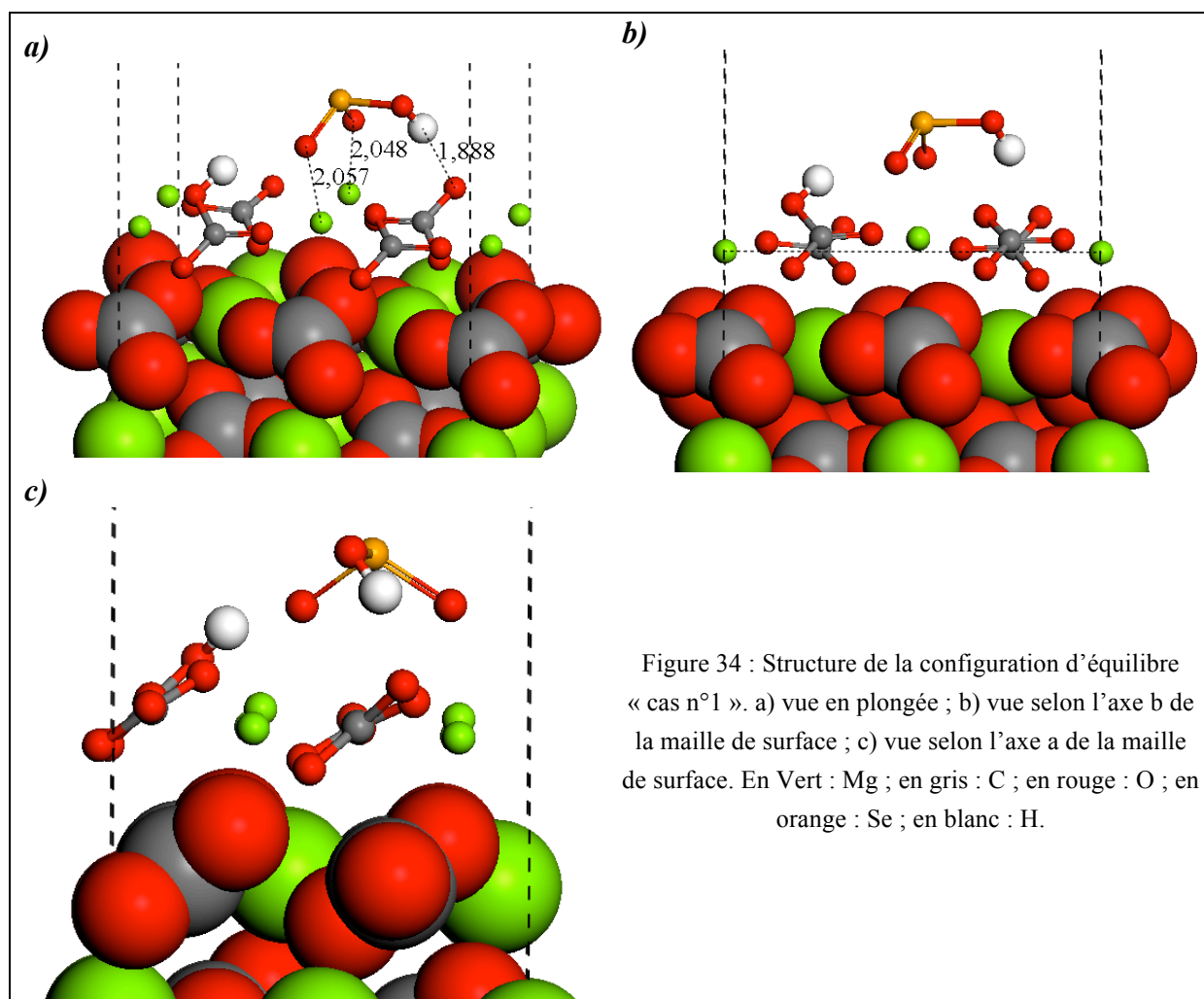


Enfin, le cas n°4 est, de la même manière, issu de l'optimisation de la géométrie d'une maille semblable à celle du cas n°1, dans laquelle le groupement  $HSeO_3$  réagit avec un  $\equiv CO_3H$  de la surface pour former  $\equiv CO_3$ ,  $SeO_2$  et  $H_2O$  (Figure 37). La succession de réactions chimiques se produisant au cours de l'optimisation de géométrie peut être résumée par la réaction intermédiaire

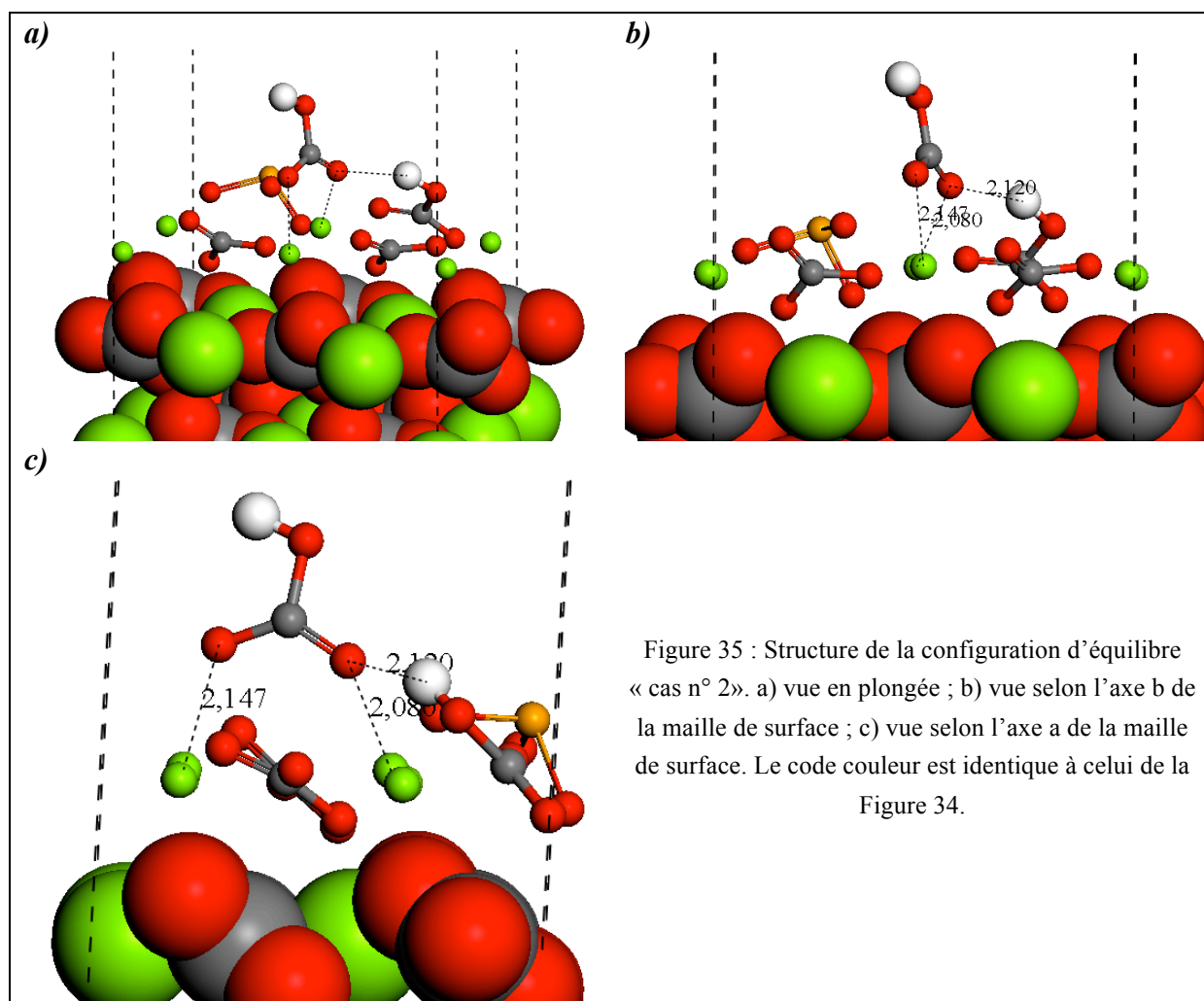


suivie d'une deuxième étape identique à l'équation (30) du cas n°3.

Les cas n°1 et 2 sont donc logiquement construits à partir des données connues de la rétention du sélénite par la calcite. Les cas n°3 et 4 ont été obtenus de manière fortuite durant l'optimisation de géométrie.



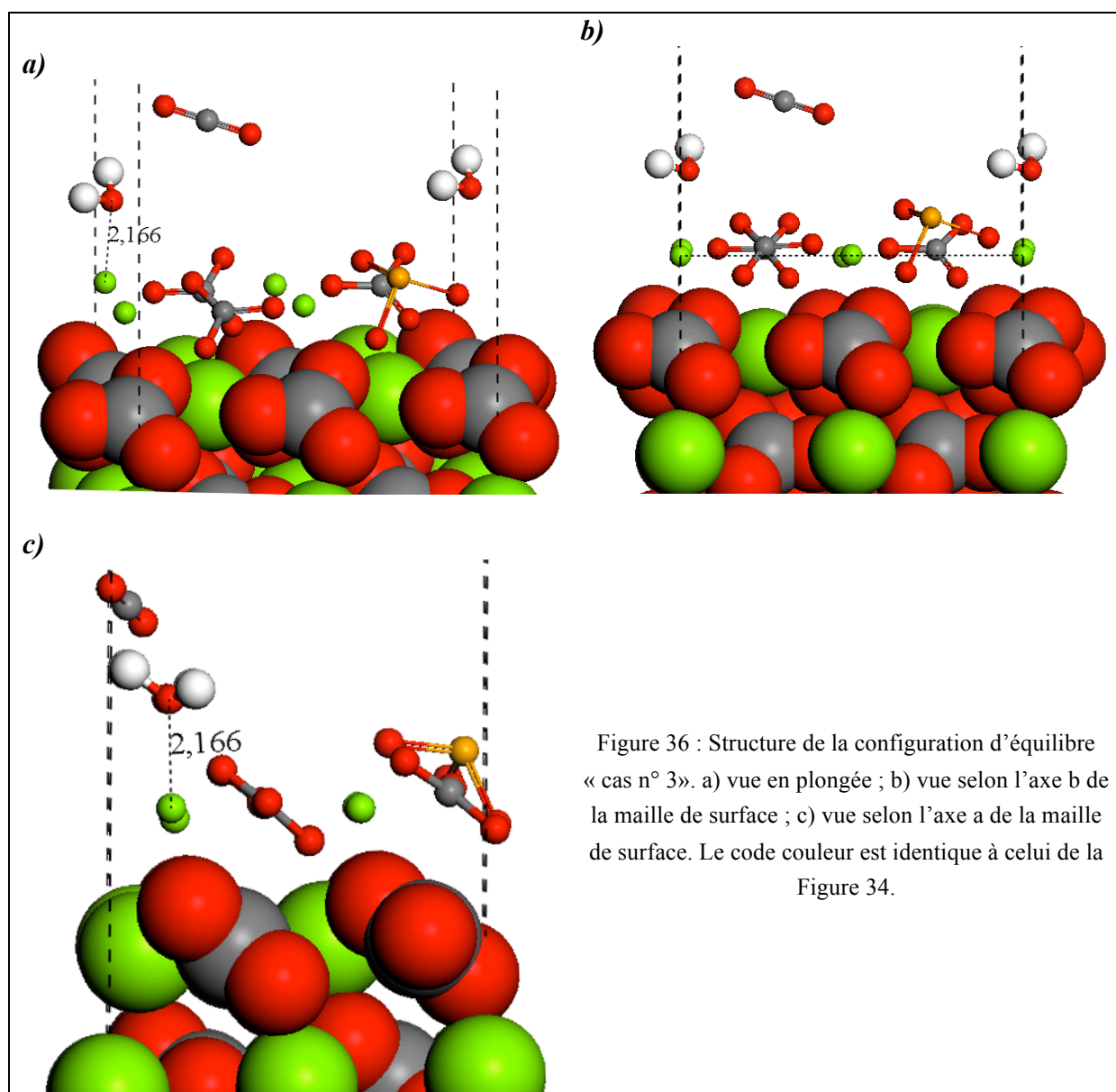
Dans tous les cas, les atomes de magnésium formant des liaisons avec les atomes d'oxygène des ions sélénites ou carbonates adsorbés sur la surface se déplacent hors du plan de la surface, vers eux. Cela est visualisable sur les Figure 34b et Figure 36b, où la position de la surface originelle est matérialisée par un pointillé noir. Dans les quatre structures obtenues, les atomes d'hydrogène sont souvent impliqués dans la formation de liaisons de type hydrogène. Par exemple, dans le cas n°1 (Figure 34a), l'atome d'hydrogène du groupement de surface  $\equiv\text{CO}_3\text{H}$  fait une liaison de longueur  $\approx 2,39 \text{ \AA}$  et d'angle  $\alpha_{\text{OH-O}} \approx 154^\circ$  avec l'atome d'oxygène du groupement  $\text{HSeO}_3$  voisin.



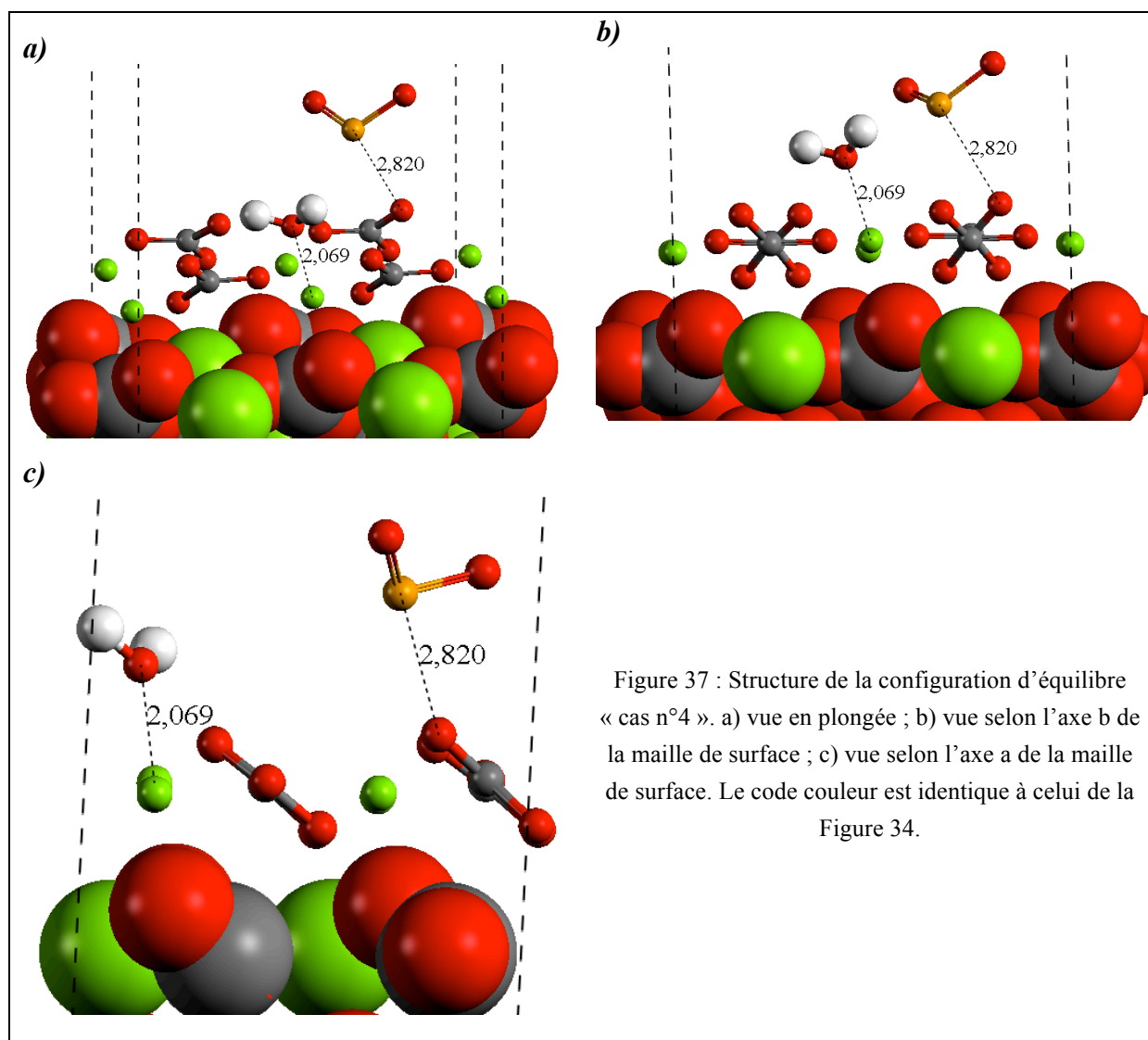
Le Tableau 17 présente une comparaison des énergies de ces différentes structures. Elles sont exprimées par rapport aux énergies de référence que constituent la surface (10-14) de magnésite nue et optimisée et le  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  gazeux. L'énergie de la réaction de formation de complexe de surface (cas n°1) est  $E_R = -47,6 \text{ kJ}/(\text{mol Se})$ . Dans ce cas, la substitution d'un sélénite par un carbonate en surface (cas n°2) est énergétiquement défavorable. Cependant, ni l'une ni l'autre de ces deux solutions ne constituent l'état fondamental du système, qui est le cas n°3. La formation d'une molécule d'eau et d'une molécule de  $\text{CO}_2$  stabilisent fortement le système et empêchent donc une comparaison objective entre les différents complexes possible. Ce résultat montre qu'en absence d'eau, les espèces moléculaires  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  sont instables à la surface de la magnésite.

Tableau 17 : Energies de liaison de  $H_2SeO_3$  en fonction de la forme sous lequel il est adsorbé.

Cas n°	$E_{liaison}$ (eV/maille)	$E_{liaison}$ (kJ/(mol Se))
3	-1,315	-63,4
4	-1,060	-51,2
1	-0,987	-47,6
2	-0,351	-17,0







Il aurait été possible d'éloigner les H des anions adsorbés en surface, de façon à ce que la barrière énergétique ne puisse être franchie durant l'optimisation de géométrie. Cependant, cela aurait nécessité *a minima* de doubler la taille de la maille. Or, la substitution du Mg par le Fe augmente typiquement la durée de calcul d'un facteur deux, comme nous l'avons montré au paragraphe 9. Compte tenu du temps limité imparti à cette étude, il n'était pas envisageable d'augmenter de manière substantielle le volume de la maille. D'autre part, une telle réaction n'est possible qu'à condition que, d'une part, les atomes d'hydrogène et ceux des carbonates (sélénite) soient assez proches pour réagir d'autre part, que l'espèce  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HSeO}_3^-$ ) formée soit instable. La présence d'eau liquide devrait modifier de manière sensible les résultats obtenus, car l'espèce  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HSeO}_3^-$ ) est stable sous forme hydratée. D'autre part, la probabilité de rencontre (et donc d'effectuer une réaction chimique) entre  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{HSeO}_3^-$ ) et  $\text{H}^+$  dépend de la force d'interaction entre ces deux ions ; en première approximation, cette interaction peut être considérée comme une simple interaction coulombienne, dont l'énergie s'exprime comme

$$E_{\text{Coulomb}} = qq'/4.\pi\epsilon r, \quad (32)$$

avec  $q$  et  $q'$  la charge des deux ions,  $r$  leur distance et  $\epsilon$  la permittivité du milieu. Or, la permittivité de l'eau est  $\approx 78$  fois plus grande que celle du vide.  $E_{\text{Coulomb}}$  est donc fortement diminué dans l'eau, en particulier à courte distance, comme le montre la Figure 38 qui représente l'énergie d'interaction entre deux particules-test ponctuelles de charges opposées en l'absence d'autres charges libres. En présence d'eau, l'énergie d'interaction entre ces deux charges diminue donc de près de deux ordres de grandeur à toutes les distances. Cela confirme donc l'utilité de prendre en compte la présence d'eau dans le système.

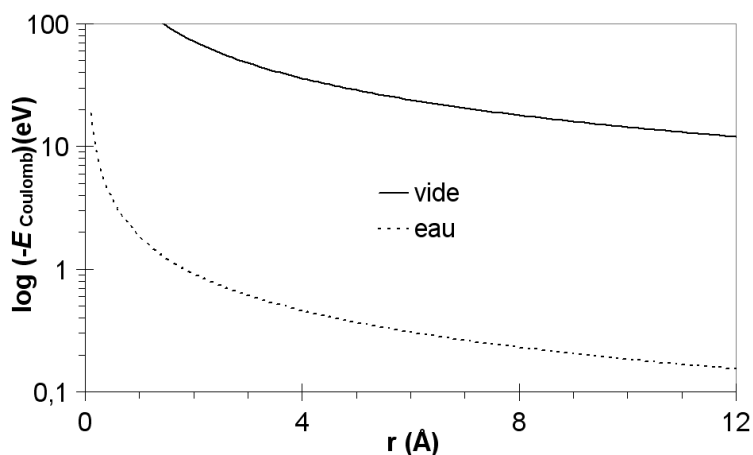


Figure 38 : Energie d'interaction coulombienne entre deux charges ponctuelles  $e$  et  $-e$ , dans le vide et dans l'eau.

#### 10.4. Conclusions

Nous avons montré que la modélisation à l'échelle de la DFT de la rétention d'oxygène moléculaire sur la surface parfaite (10-14) de la sidérite prédit, en bon accord avec l'expérience, une adsorption dissociative exothermique se traduisant par l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la surface en  $\text{Fe}^{3+}$  ; *a contrario*, à la surface de la magnésite, la réaction est endothermique. Sur cette même surface de magnésite, la modélisation de la rétention d'eau est en bon accord avec les données de la littérature et il sera nécessaire d'étendre cette étude à la rétention d'eau par la sidérite, qui n'a été que débutée dans ce travail. Enfin, nous réalisons la première modélisation de la rétention de l'ion sélénite à la surface de la magnésite. Bien que la structure la plus stable corresponde à la substitution d'un carbonate de la surface par un sélénite, nous avons montré que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$  adsorbés sur la surface sont instables et réagissent avec  $\text{H}^+$  pour former  $\text{CO}_2(\text{g})$  (ou  $\text{SeO}_2(\text{g})$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$ . Afin de poursuivre cette étude, il serait nécessaire de pouvoir tenir compte de l'hydratation, qui devrait stabiliser les ions  $\text{SeO}_3^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  qu'ils soient immobilisés en surface ou bien hydratés en solution. D'autre part, il serait intéressant de comprendre l'effet de l'hydratation sur la réaction d'oxydation de la sidérite, qui, on le rappelle, est fortement accélérée en présence d'eau.



## 11. Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de modélisation, nous avons mis en évidence que la modélisation de la réaction d'immobilisation de l'ion sélénite à la surface de la sidérite – système relativement simple d'un point de vue géochimique – est une véritable gageure à l'échelle de la DFT. Nous avons en effet rencontré de nombreux problèmes principalement liés aux propriétés électroniques de la sidérite mais aussi à l'énergie de formation de sidérite, qui était dans un premier temps obtenu avec un grand écart théorie-expérience, et dont l'impérative résolution nous a éloigné du sujet initial. Ainsi, à l'issue de notre travail, la question de l'état de transition que forme l'ion sélénite à la surface de la sidérite est toujours un problème ouvert. Cette étude a néanmoins permis de mettre en évidence les points suivants.

En DFT GGA, les propriétés physiques de la sidérite sont modélisées en bon accord avec l'expérience. Toutefois, d'importants problèmes numériques apparaissent dès que l'on étudie des systèmes plus complexes et la résolution de ces problèmes nous a permis d'éclaircir les propriétés électroniques de la sidérite. L'étude a été étendue à d'autres carbonates, parmi lesquels seul le carbonate de cuivre a été observé comme posant des problèmes similaires – en accord avec la compréhension des propriétés en DFT de la sidérite que nous avons développé. Nous avons mis en évidence et utilisé les similitudes structurales entre la sidérite et la magnésite dans l'étude de surfaces parfaites et ainsi proposé une méthode de calcul permettant une économie d'environ 50 % du temps de calcul pour une même précision. Les propriétés des surfaces parfaites de sidérite et de magnésite sont généralement observées comme étant en bon accord avec les données de la littérature ; toutefois, ces données sont elles aussi des données de modélisation, ce qui limite la portée de ces résultats.

La rétention de l'oxygène à la surface de la sidérite a été étudiée en absence d'eau sur une surface parfaite. Or, DUCKWORTH & MARTIN (2004) ont mis en évidence que l'oxydation de la sidérite conduit à la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sur les zones de défauts, qui sont les zones les plus réactives. Il serait donc utile de compléter les études de rétention déjà réalisées en simulant des défauts et en tenant compte de l'hydratation.

La prise en compte de cette hydratation est l'une des perspectives de ce travail. Or, nous avons réalisé une étude préliminaire de l'hydratation de surfaces de magnésite, des ions  $\text{SeO}_3^{2-}$ , des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et de la rétention de l'ion sélénite sur la magnésite en présence d'eau. Les résultats sont présentés en Annexe 10, p. 250. Ils indiquent d'une part que la prise en compte de l'hydratation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$  est bien plus complexe que celle de, par exemple,  $\text{Fe}^{2+}$  car ce ne sont pas des ions ronds. D'autre part, la modélisation de systèmes hydratés dans un modèle statique pose des problèmes de représentativité, car la contribution énergétique due à l'arrangement du réseau de molécules d'eau est typiquement du même ordre de grandeur que celui des réactions que l'on souhaitait étudier. Ces études devraient être poursuivies, mais il est conseillé de les réaliser en dynamique *ab initio*, avec une prise en compte explicite de l'effet de la température.

La méthode de modélisation de surfaces de sidérite développée dans ce travail ouvre la porte à l'étude de la rétention d'autres ions sur sa surface, à commencer par l'ion sélénate,

dont nous avons montré l'importance dans le chapitre précédent. Il serait toutefois intéressant de commencer par valider cette méthode en modélisant des systèmes expérimentalement bien caractérisés, comme par exemple la rétention de  $\text{Mn}^{2+}$  (WERSIN *et al.*, 1989) ou de l'ion phosphate (BARBER, 2002)



## **CONCLUSION GÉNÉRALE**



## 1. Résumé des principaux résultats

Des échantillons chimiquement purs de sidérite ont été synthétisés sous atmosphère réductrice  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  5:10:85 par précipitation en conditions normales de température et de pression. La sidérite ainsi synthétisée est microcristalline et très réactive en présence d'oxygène, réactivité probablement liée à un taux élevé de défauts de surface. Ces échantillons sont cependant stables pendant des durées relativement longues (quelques mois) lorsqu'ils sont conservés en suspension et en boîte à gants. Nous présentons une méthode de préparation de suspensions à l'équilibre de solubilité avec la sidérite, de force ionique contrôlée et de pH tamponné par le système carbonate.

Dans ces suspensions, nous avons étudié l'interaction des ions sélénite ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) et sélénate ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) avec la sidérite. Les comportements de ces deux oxoanions sont très différents. L'ion sélénite est quantitativement immobilisé par la phase solide dans une suspension de sidérite à  $75 \text{ g.L}^{-1}$  après 48 h de réaction pour des concentrations initiales aussi élevées que  $[\text{Se}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A concentrations équivalentes, l'ion sélénate est, quant à lui, partiellement immobilisé ( $< 45 \%$ ) par la phase solide.

La réduction des ions sélénite immobilisés par la sidérite a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption des rayons X lors d'expériences réalisées *ex situ* mais aussi *in situ*, à l'aide d'une cellule électrochimique conçue à cet effet. La réduction du sélénite est quantitative après moins de 10 jours de réaction. La cinétique de rétention et la cinétique de réduction de l'ion sélénite sont distinctes et, à temps court, la présence dans la phase solide de Se(IV) non encore réduit a été mise en évidence. Cependant, la structure de l'environnement de ce Se(IV) dans la phase solide n'a pu être résolue. Le Se(IV) est réduit majoritairement sous forme de sélénium élémentaire trigonal ( $\zeta\text{-Se}^0$ , ou sélénium gris), dont des clichés de microscopie électronique à balayage montrent qu'il se présente sous la forme d'aiguilles de longueur micrométrique. Au cours des expériences de spectroscopie d'absorption X, une photo-réduction extrêmement rapide du sélénate a été observée à basse température ( $< 77 \text{ K}$ ) en présence de fer. En faisant abstraction de cette photoréduction, il est montré que la fraction de sélénate adsorbée n'est pas réduite par la sidérite. Par ailleurs, lors de la précipitation de sidérite en présence de  $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de sélénite ou de sélénate, on observe dans les deux cas une immobilisation quantitative du sélénium dans la phase solide sous forme d'un mélange constitué à 85 % de Se(0) et à 15 % de Se(IV). Dans ces conditions, il y a donc bien immobilisation et réduction quantitative du sélénate. Il est probable que le Se(IV) détecté soit une fraction de sélénite intégrée au réseau cristallin durant la croissance cristalline. Cela devra être confirmé lors d'expériences ultérieures.

A l'aide de ces résultats, nous proposons une hypothèse de mécanisme de la réduction du sélénite par la sidérite. Ainsi, il est probable que la réduction du sélénite s'accompagne de la formation d'(hydr)oxydes de fer (III) à la surface de la sidérite, qui n'en supprime toutefois pas la capacité de réduction. Les propriétés électroniques de la sidérite pourraient donc avoir une grande importance dans le bilan réactionnel. Nous avons réalisé une modélisation thermodynamique de ce système et nous montrons que les produits stables de l'interaction entre l'ion sélénite et la sidérite sont la goethite et le sélénium élémentaire, en accord avec la

littérature et avec nos résultats. Toutefois, la question de l'intermédiaire réactionnel entre Se(IV) et Se(0) reste ouverte.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction du sélénite par la sidérite, il est nécessaire de disposer d'informations sur les états de transition et les espèces intermédiaires de réaction. Dans le cas présent, ces informations n'ont pu être obtenues expérimentalement, mais cet obstacle pourrait être contourné en utilisant une approche théorique basée sur la modélisation *ab initio* de chemins réactionnels potentiels. A cette fin, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité afin, dans un premier temps, de simuler les propriétés physiques et électroniques de la sidérite. Seules quelques-unes des propriétés connues de l'état fondamental peuvent être simulées correctement dans ce cadre théorique, notamment à cause de l'absence de prise en compte du couplage spin-orbite. Nous montrons que certaines opérations de symétrie du groupe cristallographique de la sidérite (notamment l'axe trigonal) imposent une dégénérescence du niveau de plus basse énergie de la sidérite, ce qui se traduit par une population partielle des états au niveau de Fermi, une propriété typiquement associée aux solides conducteurs. Malgré cette incompatibilité apparente des propriétés électroniques de la sidérite avec les données expérimentales, l'énergie de cohésion, la structure cristalline et les propriétés à haute pression de la sidérite sont reproduites en bon accord avec l'expérience. Toutefois, lorsqu'on effectue la modélisation de surfaces de sidérite, il est nécessaire de supprimer les opérations de symétrie qui sont responsables de la dégénérescence du dernier niveau électronique peuplé. On observe alors l'apparition d'importants problèmes de convergence électronique et géométrique, et, conjointement, d'une bande interdite et de structures électroniques de symétrie différente de la symétrie cristalline. Ces états, très proches en énergie les uns des autres, constituent un niveau pseudo-fondamental dont nous prévoyons qu'il est fortement dégénéré et par conséquent responsable des problèmes de convergence. Nous avons enfin montré que le véritable état fondamental de la DFT classique ne peut pas être obtenu dans la maille cristalline primitive, les opérations de symétrie de translation de cette maille étant en partie responsables de la dégénérescence du niveau pseudo-fondamental. Pour une maille élémentaire constituée d'une super-maille cristalline, un véritable état fondamental a pu être identifié, faiblement stabilisé par rapport au niveau pseudo-fondamental par l'apparition d'un ordre orbitalaire. L'existence expérimentale d'un tel ordre doit toutefois être confirmée.

En conséquence, nous avons mis en évidence que la DFT classique permet de décrire les propriétés énergétiques et structurales de la sidérite à l'échelle atomique de manière satisfaisante, à condition de tenir compte de la spécificité de la symétrie de la structure électronique de la sidérite.

En utilisant l'isomorphisme existant entre la sidérite et la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), un solide plus simple à modéliser du fait de sa structure électronique à couche fermée, les propriétés élémentaires des surfaces parfaites (10-14) de sidérite ont pu être étudiées. Les interactions de molécules simples telles que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  avec ces surfaces de sidérite et de magnésite ont alors été modélisées. Nous avons montré que, dans les deux cas, les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur les sites cationiques de la surface. Dans nos modélisations, la magnésite est un bon analogue de la sidérite pour la simulation structurale de la surface hydratée ; toutefois, la rétention de molécules d'oxygène est endothermique à la

surface de la magnésite alors qu'elle est exothermique à la surface de la sidérite. Une oxydation de surface de la sidérite a pu être mise en évidence à l'aide du modèle de valence de liaison (bond valence model). Ces résultats reproduisent qualitativement les différences de propriétés expérimentales connues entre les surfaces de sidérite et de magnésite.

A l'aide des résultats expérimentaux présentés précédemment et de données de la littérature, nous avons proposé différentes géométries possibles de complexes pouvant se former de manière transitoire entre le sélénite et la surface de la sidérite. Nous avons simulé la formation de ces complexes sur la surface parfaite (10-14) de la magnésite. Nous montrons que cette simulation est rendue délicate par l'instabilité des complexes de surfaces  $\equiv\text{CO}_3^{2-}$  (ou  $\equiv\text{SeO}_3^{2-}$ ), qui réagissent durant les optimisations de géométrie avec les  $\text{H}^+$  introduits pour équilibrer les charges et forment  $\text{CO}_2(\text{g})$  (ou  $\text{SeO}_2(\text{g})$ ) et  $\equiv\text{OH}_2$ . *A contrario*, nous n'avons pas observé d'instabilité de ces complexes de surface sous forme hydratée.

## 2. Le devenir du sélénium dans les stockages de déchets nucléaire

Les résultats acquis au cours de cette étude permettent de clarifier le problème du devenir du sélénium dans les stockages de déchets nucléaires. Ce devenir dépend fortement du degré d'oxydation sous lequel le sélénium va être lixivié. Le sélénium se trouve en très faible quantité dans les déchets nucléaires ( $\approx 5$  g de Se/tonne de déchets) et en un milieu réducteur dans le site de stockage. Il est donc probable que la fraction de sélénium mobile soit relâchée principalement sous forme d'ion sélénite  $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$  plutôt que d'ion sélénate  $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ , de degré d'oxydation supérieur. Or, nous avons montré que l'ion sélénite est rapidement et quantitativement immobilisé en présence de sidérite sous forme d'une phase réduite et très insoluble de sélénium élémentaire. La remobilisation du sélénium trigonal « gris » semble peu probable, sauf forte perturbation oxydante. Toutefois, à notre connaissance, il n'est pas possible de pouvoir garantir l'absence de formation de sélénate à partir de sélénite ; il pourrait par exemple se former dans un milieu rendu localement oxydant par radiolyse. Or, contrairement au Se(IV), le Se(VI) est relativement stable en présence de Fe(II), comme nous l'avons montré au cours de ce travail avec la sidérite et comme cela a pu être montré pour la pyrite (BRUGGEMAN *et al.*, 2002). En accord avec ces résultats, BEAUWENS *et al.* (2005) ont montré que le Se(VI) est labile dans les argilites, lesquelles contiennent différentes phases de Fe(II) dont de la sidérite et de la pyrite (GAUCHER *et al.*, 2004). En conséquence, des études plus poussées de la réactivité du sélénate en présence de sidérite devraient être effectuées.

## 3. Comparaison de résultats d'expériences et de modélisation *ab initio*

Au cours de cette thèse, un important effort a été réalisé afin de comprendre les modalités de la comparaison entre, d'une part, des résultats de chimie expérimentale et, d'autre part, des résultats de modélisation *ab initio*. Dans le cas particulier de notre système, cette comparaison est rendue difficile par un certain nombre de points que nous allons brièvement discuter.

Du point de vue expérimental, la très grande sensibilité de la sidérite à l'oxydation par l'air rend les expériences de chimie délicates. On soulignera en particulier l'absence dans la littérature de méthode de synthèse de monocristaux de sidérite, qui nécessiterait notamment un contrôle parfait des conditions redox dans le milieu. En l'absence de monocristaux, il



devient très délicat de caractériser l'environnement de molécules immobilisées en surface, la structure de ces surfaces n'étant pas clairement définie. Dans notre système, la spectroscopie EXAFS n'a pas permis de répondre au problème posé, notamment parce que l'environnement du sélénium change durant la réaction et qu'aucun signal de l'état de transition ou des intermédiaires de réactions n'a pu être isolé de celui du produit final. A cause de l'absence de caractérisation expérimentale de l'environnement du sélénite immobilisé sur la sidérite, il devient très complexe d'en effectuer une modélisation directe en *ab initio*. En effet, les contraintes d'échelles de temps et de volume de la modélisation en DFT sont très fortes, le système étudié ne pouvant dépasser l'ordre de quelques milliers d'atomes ou quelques picosecondes. Il est donc difficile à ce jour d'étudier les systèmes peu périodiques, les effets du pH et de la force ionique, ou les réactions chimiques constituées d'un grand nombre d'étapes réactionnelles élémentaires. Le système étudié doit donc être très bien caractérisé du point de vue expérimental avant d'envisager d'en effectuer la modélisation. En conséquence, du point de vue de l'auteur, une telle comparaison expérience/modélisation aurait pu être plus intéressante si réalisée sur un système expérimental préalablement bien caractérisé aux échelles de taille moléculaire et de la réaction élémentaire, comme c'est par exemple le cas de la rétention des oxyanions du sélénium sur la calcite (p. ex. COWAN *et al.*, 1990) ; effectuer la modélisation de ce système permettrait de valider la méthode d'étude de la rétention de molécules sur des surface hydratées que nous avons développée dans ce travail, mais que nous n'avons pas pu appliquer à la sidérite.

Dans un objectif de couplage de résultats expérimentaux avec des résultats de modélisation *ab initio*, ce sont donc à la fois des contraintes de la modélisation *ab initio* sur les expériences et des contraintes expérimentales sur la modélisation *ab initio* dont il est nécessaire de tenir compte. Une telle double approche nécessite une connaissance approfondie des deux domaines et un dialogue entre les deux, dialogue dont le langage commun reste encore à définir avec précision.

## 4. Perspectives

La caractérisation de la rétention des oxoanions par la sidérite pourrait être poursuivie par la détermination de l'état de transition du sélénite immobilisé à la surface de la sidérite. Pour cela, deux possibilités sont envisageables : soit en utilisant la spectroscopie Raman pour l'étude du même système expérimental en s'appuyant sur les résultats obtenus par WUJIA & SCHULTHESS (2000), soit en changeant de système et en caractérisant la rétention du sélénite sur un cristal naturel de sidérite par spectrométrie de rayons X à ondes stationnaires, en prenant exemple sur les travaux de CHENG *et al.* (1997).

D'autre part, la modélisation de la formation de complexes de surface de sélénite hydraté pourrait être poursuivie en dynamique *ab initio*, par exemple de type Car-Parrinello.

Il serait intéressant de compléter l'étude de la rétention de l'ion sélénate par la sidérite avec une étude de cinétique de rétention prenant en compte l'influence de la température, afin de permettre de quantifier la barrière d'activation de la réaction de réduction du Se(VI) en Se(IV). Enfin, les méthodes développées au cours de ce travail pourraient par la suite être étendues à l'étude de la rétention d'autres radioéléments sensibles au redox par la sidérite, comme par exemple les ions uranyles (ITHURBIDE *et al.*, 2009).

## Bibliographie

- R. ALIKHANOV (1959): Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetism of the carbonates of manganese and iron. *Soviet Physics JETP-USSR* **9**, pp. 1204 – 1208.
- ANDRA (2005): Dossier 2005 – Recherches de l’Andra sur le stockage géologiques des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. *ANDRA* **265**.
- ANDRA (2009): Tout savoir sur les déchets radioactifs. *ANDRA* **337**.
- V. I. ANISIMOV, F. ARYASETIWAN & A. I. LICHTENSTEIN (1997): First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA +  $U$  method. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, pp. 767 – 808.
- V. I. ANISIMOV & O. GUNNARSSON (1991): Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Physical Review B* **43**, pp. 7570 – 7574.
- V. I. ANISIMOV, J. ZAAZEN & O. K. ANDERSEN <sup>2</sup>(1991): Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ . *Physical Review B* **44**, pp. 943 – 954.
- T. M. BARBER (2002): Phosphate Adsorption by Mixed and Reduced Iron Phases in Static and Dynamic Systems. *MSc Thesis, Stanford University*. Palo Alto, California, USA.
- S. BARONI, S. DE GIRONCOLI, A. DAL CORSO & P. GIANNOZZI (2001): Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, pp. 515 – 562.
- F. BASOLO & R. G. PEARSON (1961): Mechanisms of Substitution Reactions of Metal Complexes. *Advances in Inorganic Chemistry* **3**, pp. 1-89.
- T. BEAUWENS, P. DE CANNIÈRE, H. MOORS, L. WANG & N. MAES (2005): Studying the migration behaviour of selenate in Boom Clay by electromigration. *Engineering Geology* **77**, pp. 285 – 293.
- A. D. BECKE (1988): Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review A* **38**, pp. 3098 – 3100.
- A. D. BECKE (1993): A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics* **98**, pp. 1372 – 1377.
- J. BECQUEREL AND J. VAN DEN HANDEL (1939): Le métamagnétisme. *Journal de physique et le radium* **10**, pp. 10 – 13.
- S. BELIN, V. BRIOIS, A. TRAVERSE, M. IDIR, T. MORENO & M. RIBBENS (2005): SAMBA a New Beamline at SOLEIL for X-Ray Absorption Spectroscopy in the 4–40 keV Energy Range. *Physica Scripta* **T115**, p 980–983.

- O. BILDSTEIN, L. TROTIGNON, M. PERRONNET & M. JULLIEN (2006): Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Physics & Chemistry of the Earth* **31**, pp. 618 – 625.
- F. BIRCH (1947): Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review* **71**, pp. 809 – 824.
- H. BIZETTE (1951): État expérimental de la question de l'antiferromagnétisme. *Journal de physique et le radium* **12**, pp. 161 – 169.
- M. BLANCHARD, F. POITRASSON, M. MÉHEUT, M. LAZZERI, F. MAURI & E. BALAN (2009): Iron isotope fractionation between pyrite (FeS<sub>2</sub>), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>): A first-principles density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, pp. 6565 – 6578.
- M. BLANCHARD, K. WRIGHT, J. D. GALE & C. R. A. CATLOW (2007): Adsorption of As(OH)<sub>3</sub> on the (001) Surface of FeS<sub>2</sub> Pyrite: A Quantum-mechanical DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, pp. 11390 – 11396.
- B. BOULLIS (1997): Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue (chapitre 4), dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*. Société Française de Physique, Turlay R. Edition, Les éditions de Physique.
- R. D. BRAUN (1991): Solubility of Iron(II) Carbonate at Temperatures Between 30 and 80°. *Talanta* **38**, pp. 205 – 211.
- E. BREYNAERT, C. BRUGGEMAN & A. MAES (2008): XANES-EXAFS Analysis of Se Solid-Phase Reaction Products Formed upon Contacting Se(IV) with FeS<sub>2</sub> and FeS. *Environmental Science & Technology* **42**, pp. 3595 – 3601.
- BRODTKORB (2002): Las Especies Minerales de la Republica Argentina. *Asociación Geológica Argentina*, Buenos Aires.
- C. BRUGGEMAN, A. MAES, J. VANCLUYSEN & P. VANDEMUSSELE (2005): Selenite reduction in Boom Clay: Effect of FeSe<sub>2</sub>, clay minerals and dissolved organic matter *Environmental Pollution* **137**, pp. 209 – 221.
- C. BRUGGEMAN, J. VANCLUYSEN & A. MAES (2002): New selenium speciation method by ion chromatography + gamma counting and its application to FeS<sub>2</sub>-controlled reducing conditions. *Radiochimica Acta* **90**, pp. 629-635.
- J. BRUNO, P. WERSIN & W. STUMM (1992): On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO<sub>3</sub> (s) at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, pp. 1149 – 1155.
- W. W. CAROTHERS, L. H. ADAMI & R. J. ROSENBAUER (1988): Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO<sub>2</sub>-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, pp. 2445 – 2450.
- L. CHARLET, P. WERSIN & W. STUMM (1990): Surface charge of MnCO<sub>3</sub> and FeCO<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, pp. 2329 – 2336.

- L. CHARLET & A. MANCEAU (1993): Structure, formation and reactivity of hydrous oxides particles: insights from X-ray absorption spectroscopy, in: *Environmental particles 2* (J. Buffle & H. P. Van Leeuwen, eds.), pp. 117 – 163, Lewis Publishers, London.
- L. CHARLET, A. C. SCHEINOST, C. TOURNASSAT, J. M. GRENÈCHE, A. GÉHIN, A. FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, S. COUDERT, D. TISSERAND & J. BRENDLE (2007): Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, pp. 5731 – 5749.
- M. W. CHASE JR. (1998): NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph No 9.
- L. CHENG, P. LYMAN, N. STURCHIO, & M. BEDZYK (1997): X-ray standing wave investigation of the surface structure of selenite anions adsorbed on calcite. *Surface Science Letters* **382**, pp. L690 - L695.
- J. CHIVOT (2004): Thermodynamique des produits de corrosion. ANDRA.
- S. N. CHOUDHARY, K. PRASAD, H. C. SINGH & K. K. P. SRIVASTAVA (1992): Mixed-spin-relaxation behaviour of paramagnetic  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{ZnCO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, pp. 1829 – 1836.
- N. I. CHRISTENSEN (1972): Elastic Properties of Polycrystalline Magnesium, Iron, and Manganese Carbonates to 10 Kilobars. *Journal of Geophysical Research* **77**, pp. 369 – 372.
- S. J. CLARK, M. D. SEGALL, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, M. I. J. PROBERT, K. REFSON & M. C. PAYNE (2005): First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, pp. 567 – 570.
- M. COCOCCIONI (2002): A LDA+U study of selected iron compounds. *PhD Thesis*.
- M. COCOCCIONI, A. DAL CORSO & S. DE GIRONCOLI (2003): Structural, electronic, and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  fayalite: Comparison of LDA and GGA results. *Physical Review B* **67**, 094106.
- M. H. COHEN (1961). *Physical Review* **121**, pp. 387 – & .
- C. COWAN, J. ZACHARA, & C. RESCH (1990): Solution ion effects on the surface exchange of selenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, pp. 2223 – 2234.
- P. A. COX (1992): Transition Metal Oxides. Clarendon Press, Oxford.
- D. CUI & T. E. ERIKSEN (1996): Reduction of Pertechnetate by Ferrous Iron in Solution: Influence of Sorbed and Precipitated  $\text{Fe(II)}$ . *Environmental Science & Technology* **30**, pp. 2259 – 2262.
- CRC (1988): Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed., edited by R. C. Weast. CRC Press, Florida, 1988-1989.

- R. DOVESI, V. R. SAUNDERS, C. ROETTI, R. ORLANDO, C. M. ZICOVICH-WILSON, F. PASCALE, B. CIVALLERI, K. DOLL, N. M. HARRISON, I. J. BUSH, P. D'ARCO & M. LLUNNELL (2010): CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K.
- J. L. CROLET, N. THEVENOT & S. NESIC (1998): Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers. *Corrosion* **54**, pp. 194 – 203.
- E. R. DAVIDSON & S. CHAKRAVORTY (1992): A Test of the Hirshfeld Definition of Atomic Charges and Moments. *Theoretica Chimica Acta* **83**, pp. 319 – 330.
- N. H. DE LEEUW & S. C. PARKER (1997): Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* **93**, pp. 467 – 475.
- R. L. DE ARROYABE LOYO, S. I. NIKITENKO, A. S. SCHEINOST & M. SIMONOFF (2008): Immobilization of Selenite on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe/Fe<sub>3</sub>C Ultrasmall Particles. *Environmental Science & Technology* **42**, pp. 2451 – 2456.
- B. DELLEY (1990): An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *Journal of Chemical Physics* **92**, pp. 508 – 517.
- B. DELLEY (2006): Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, pp. 13632 – 13639.
- M. DESCOSTES, F. MERCIER, N. THROMAT, C. BEAUCAIRE & M. GAUTIER-SOYER (2000) : Use of XPS to the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. *Applied Surface Science* **165**, pp. 288 – 302.
- M. DESCOSTES, V. BLIN, F. BAZER-BACHI, P. MEIER, B. GRENUT, J. RADWAN, M. L. SCHLEGEL, S. BUSCHAERT, D. COELHO & E. TEVISSSEN (2008): Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry* **23**, pp. 655 – 677.
- M. DUC, G. LEFEVRE, M. FEDOROFF, J. JEANJEAN, J. ROUCHAUD, F. MONTEIL-RIVERA, J. DUMONCEAU, & S. MILONJIC (2003): Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity* **70**, pp. 61-72.
- O. W. DUCKWORTH, R. T. CYGAN & SCOT T. MARTIN (2004): Linear Free Energy Relationships between Dissolution Rates and Molecular Modeling Energies of Rhombohedral Carbonates. *Langmuir* **20**, pp. 2938 – 2946.
- O. W. DUCKWORTH & S. T. MARTIN (2004): Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, pp. 607 – 621.

- H. EFFENBERGER, K. MEREITER & J. ZEMANN (1981): Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Zeitschrift für Kristallographie* **156**, pp. 233 – 243.
- M. ERDEM, F. GÜR & F. TÜMEN (2004): Cr(IV) reduction in aqueous solutions by siderite. *Journal of Hazardous Materials* **B113**, pp. 217 – 222.
- M. ERDEM & A. ÖZVERDI (2005): Lead adsorption from aqueous solution onto siderite. *Separation and Purification Technology* **42**, pp. 259 – 264.
- M. E. ESSINGTON (1988): Estimation of the Standard Free Energy of Formation of Metal Arsenates, Selenates, and Selenites. *Soil Science Society of America Journal* **52**, pp. 1574 – 1579.
- V. EYERT, K-H. HÖCK, S. FIECHTER & H. TRIBUTSCH (1998): Electronic structure of FeS<sub>2</sub>: The crucial role of electron-lattice interaction. *Physical Review B* **57**, pp. 6350 – 6359.
- P. FENTER, P. GEISSBÜHLER, E. DiMASI, G. SRAJER, L. B. SORENSSEN & N. C. STURCHIO (2000): Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, pp. 1221 – 1228.
- P. FENTER & N. C. STURCHIO (2004): Mineral-Water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Progress in Surface Science* **77**, pp. 171 – 258.
- R. P. FEYNMAN (1939): Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **56**, pp. 340 – &.
- A. FILIPPONI, M. BOROWSKI, D. T. BOWRON, S. ANSELL, A. DI CICCIO, S. DE PANFILIS & J-P. ITIÈ (2000): An experimental station for advanced research on condensed matter under extreme conditions at the European Synchrotron Radiation Facility - BM29 beamline. *Review of Scientific Instruments* **71**, pp. 2422 – 2432.
- W. T. FRANKENBERGER & S. BENSON (1994): Selenium in the Environment. Marcel Dekker, Inc.
- B. M. FRENCH (1971): Stability Relations of Siderite (FeCO<sub>3</sub>) in the System Fe-C-O. *American Journal of Science* **271**, pp. 37 – 78.
- K. W. FRESE JR. (1989): Calculation of Gibbs Hydration Energy with the Ion-Dielectric Sphere Model. *Journal of Physical Chemistry* **93**, pp. 5911 – 5916.
- K. FUKUSHI & D. A. SVERJENSKY (2007): A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, pp. 1 – 24.
- E. C. GAUCHER, C. TOURNASSAT, F. J. PEARSON, P. BLANC, C. CROUZET, C. LEROUGE & S. ALTMANN (2009): A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, pp. 6470 – 6487.

- Gaussian 03, Revision C.02, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ, AND J. A. POPLE, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- P. GEISSBÜHLER, P. FENTER, E. DiMASI, G. SRAJER, L. B. SORENSEN & N. C. STURCHIO (2004): Three-dimensional structure of the calcite–water interface by surface X-ray scattering. *Surface Science* **573**, pp. 191 – 203.
- I. GENOVESE, M. OSPICI, T. DEUTSCH, J-M. MÉHAUT, A. NEELOV & S. GOEDECKER (2009): Density Functional Theory Calculation on Many-cores Hybrid CPU-GPU Architectures. arXiv:0904.1543v1.
- P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCOCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI & R. M. WENTZCOVITCH (2009): QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502.
- F. J. GOTOR, M. MACIAS, A. ORTEGA & J. M. CRIADO (2000): Comparative study of the kinetics of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples. *Physical Chemistry of Minerals* **27**, pp. 495 – 503.
- J. B. GOODENOUGH, A. WOLD, R. J. ARNOTT & N. MENYUK (1961): Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$ . *Physical Review* **124**, pp. 373 – 384.
- X. GONZE, J-P. MICHENAUD & J-P. VIGNERON (1990): First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties. *Physical Reviews B* **41**, pp. 11827 – 11836.
- X. GONZE, J. M. BEUKEN, R. CRACAS, F. DETRAUX, M. FUCHS, G. M. RIGANESE, L. SINDIC, M. VERSTRAETE, G. ZERAH, F. JOLLET, M. TORRENT, A. ROY, M. MIKAMI, P. GHOSEZ, J. Y RATY & D. C. ALLAN (2002): First-principles Computation of Material Properties: the ABINIT Software Project. *Computational Materials Science* **25**, pp. 478 – 492.

- J. GREENBERG & M. TOMSON (1992): Precipitation and Dissolution Kinetics and Equilibria of Aqueous Ferrous Carbonate vs. Temperature. *Applied Geochemistry* **7**, pp. 185 – 190.
- H. GUO, D. STÜBEN & Z. BERNER (2007): Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* **315**, pp. 47 – 53.
- L. HALLBECK, F. STAHL & K. PEDERSEN (1993): Phylogeny and phenotypic characterization of the stalk-forming and iron-oxidizing bacterium *Gallionella ferruginea*. *Journal of General Microbiology* **139**, pp. 1531 – 1535.
- D. R. HAMANN, M. SCHLUTER & C. CHIANG (1979): Norm-conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters* **43**, pp. 1494 – 1497.
- B. HAMMER, M. SCHEFFLER, K. W. JACOBSEN & J. K. NØRSKOV (1994): Multidimensional Potential Energy Surface for H<sub>2</sub> Dissociation over Cu(111). *Physical Review Letters* **73**, pp. 1400 – 1403.
- J. HATTEN HOWARD III (1977): Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behaviour in the vicinity of oxidizing sulphide and uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, pp. 1665 – 1678.
- K. HAYES, A. ROE, G. BROWN, K. HODGSON, J. LECKIE, & G. PARKS (1987): In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science* **238**, pp. 783 – 786.
- Y. HAZONI (1971): Covalency Effects on the 3d-Charge-Density Distribution in Solid Ferrous Compounds. *Physical Review B* **3**, pp. 711 – 718.
- L. HEDIN (1965): New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Physical Review* **139**, pp. A796 – A823.
- H. HELLMANN (1937): Einführung in die Quantenchemie. Leipzig: Franz Deuticke. p. 285.
- HERZBERG (1966): Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.
- J. K. HEUER & J. F. STUBBINS (1999): An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. *Corrosion Science* **41**, pp. 1231 – 1243.
- S. L. HOCKIN & G. M. GADD (2003): Linked redox precipitation of sulphur and selenium under anaerobic conditions by sulfate-reducing bacterial biofilms. *Applied Environmental Microbiology* **69**, pp. 7063 – 7072.
- P. HOHENBERG & W. KOHN (1964): Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, pp. B864 – B871.
- J. HUBBARD (1963): Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society London A* **276**, pp. 238 –.



- J. J. HUS (1990): The magnetic properties of siderite concretions and the CRM of their oxidation products. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **63**, pp. 41 – 57.
- A. ITHURBIDE, S. PEULON, F. MISERQUE, C. BEAUCAIRE & A. CHAUSSÉ (2009): Interaction between uranium(VI) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) surfaces in carbonate solutions. *Radiochimica Acta* **97**, pp. 177 – 180.
- I. S. JACOBS (1963): Metamagnetism of Siderite ( $\text{FeCO}_3$ ). *Journal of Applied Physics* **34**, pp. 1106 – 1107.
- H. A. JAHN & E. TELLER (1937): Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences* **161**, pp. 220 – 235.
- R. JEANLOZ (1988): Universal equation of state. *Physical Review B* **38**, pp. 805 – 807.
- H-T. JENG, G. Y. GUO & D. J. HUANG (2004): Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite. *Physical Review Letters* **93**, pp. 156403.
- D. L. JENSEN, J. K. BODDUM, J. C. TJELL & T. H. CHRISTENSEN (2002): The solubility of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry* **17**, pp. 503 – 511.
- F. JENSEN (2007): *Introduction to Computational Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition. A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.
- C. JIMENEZ-LOPEZ & C. S. ROMANEK (2004): Precipitation Kinetics and Carbon Isotope Partitioning of Inorganic Siderite at 25 °C and 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (3), pp.557 – 571.
- J. KANAMORI (1958): Magnetic Properties of the Iron-Group Anhydrous Chlorides. *Progress of Theoretical Physics* **20**, pp. 890 – 908.
- S. KERISIT, S. C. PARKER & J. H. HARDING (2003): Atomistic Simulation of the Dissociative Adsorption of Water on Calcite Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, pp. 7676 – 7682.
- D. W. KING (1998): Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. *Environmental Science & Technology* **32**, pp. 2997 – 3003.
- C. KITTEL (2007): *Physique de l'état solide*, 8ème edition. Ed. Dunod.
- W. KOCK & M. C. HOLTHAUSEN (2000): *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.
- W. KOHN (1999): Electronic Structure of Matter – Wave Function and Density Functionals. *Nobel Lecture*, January 28.
- W. KOHN & L. J. SHAM (1965): Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effect. *Physical Review* **140**, pp. A1133 – A1138.

- E. KÖNIGSBERGER, L.-C. KÖNIGSBERGER & H. GAMSJÄGER (1999): Low-temperature thermodynamic model for the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, pp. 3105 – 3119.
- T. KOOPMANS (1934): Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1**, pp. 104 – 113.
- G. KRESSE & J. FURTHMÜLLER (1996): Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, pp. 11169 – 11186.
- G. KRESSE & J. HAFNER (1994): Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, pp. 8245 – 8257.
- K. I. KUGEL & D. I. KHOMSKI (1982): The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds. *Soviet Physics Uspekhi* **25**, pp. 231 – 254.
- G. LAMBLE, J. LEE, W. STAUDT, & R. REEDER (1995): Structural studies of selenate incorporation into calcite crystals. *Physica B - Condensed Matter* **209**, pp. 589 – 590.
- D. B. LANGILLE & D. C. O'SHEA (1972): Raman Spectroscopy of Antiferromagnetic  $\text{FeCO}_3$ . *Bulletin of the American Physical Society*, pp. 269 – &.
- W. M. LATIMER (1952): The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. *Prentice Hall Chemistry Series*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- C. LEE, W. YANG & R. G. PARR (1988): Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, pp. 785 – 789.
- M. LENZ, E. D. VAN HULLEBUSCH, F. FARGES, S. NIKITENKO, C. N. BORCA, D. GROLIMUND & P. N. L. LENS (2008): Selenium Speciation Assessed by X-Ray Absorption Spectroscopy of Sequentially Extracted Anaerobic Biofilms. *Environmental Science & Technology* **42**, pp. 7587 – 7593.
- Y. LIANG, A. S. LEA, D. R. BAER & M. H. ENGELHARD (1996): Structure of the cleaved  $\text{CaCO}_3$  (10-14) surface in an aqueous environment. *Surface Science* **351**, pp. 172 – 182.
- X. LIU, M. FATTAHI, G. MONTAVON & B. GRAMBOW (2008): Selenide retention onto pyrite under reducing conditions. *Radiochimica Acta* **96** pp. 473 – 479.
- J. W. LYNN, H. A. MOOK & W. J. L. BUYERS (1975): Exchange-split crystal-field levels of  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeCO}_3$ . *Physical Review B* **12**, pp. 238 – 242.
- F. LIPPMANN (1980): Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen* **139**, pp. 1 – 25.
- S. G. LOUIE, S. FROYEN & M. L. COHEN (1982): Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations, *Phys. Rev. B*, **26**, pp. 1738 – 1742.

- A. MANCEAU & L. CHARLET (1994): The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrous Ferrous Oxide. *Journal of Colloid & Interface Science* **168**, pp. 87 – 93.
- A. MANCEAU, M.A. MARCUS & N. TAMURA (2002): Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **49**, pp. 341 – 428.
- M. MARTÍNEZ, J. GIMÉNEZ, J. DE PABLO, M. ROVIRA & L. DURO (2006): Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Applied Surface Science* **252**, pp. 3767 – 3773.
- N. MARZARI, D. VANDERBILT & M. C. PAYNE (1997): Ensemble Density-Functional Theory for *Ab Initio* Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators. *Physical Review Letters* **79**, pp. 1337 – 1340.
- S. MASSIDDA, M. POSTERNAK, A. BALDERESCHI & R. RESTA (1999): Noncubic Behavior of Antiferromagnetic Transition-Metal Monoxides with the Rocksalt Structure. *Physical Review Letters* **82**, pp. 430 – 433.
- A. MATTILA, T. PYLKKÄNEN, J-P. RUEFF, S. HUOTARI, G. VANKÓ, M. HANFLAND, M. LEHTINEN & K. HÄMÄLÄINEN (2007): Pressure induced magnetic transition in siderite  $\text{FeCO}_3$  studied by x-ray emission spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, pp. 386206.
- I. I. MAZIN & V. I. ANISIMOV (1997): Insulating gap in  $\text{FeO}$ : Correlations and covalency. *Physical Review B* **55**, pp. 12822 – 12825.
- R. J. MEIER (2003): Are current DFT methods sufficiently reliable for real-world molecular systems? *Faraday Discussions* **124**, pp. 405 – 412.
- O. MEPLAN & A. NUTTIN (2006) : La gestion des déchets nucléaires. *Images de la physique* **9** – 17.
- T. MISSANA, U. ALONSON, A. C. SCHEINOST, N. GRANIZO & M. GARCÍA-GUTIÉRREZ (2009): Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, pp. 6205 – 6217.
- H. J. MONKHORST & J. D. PACK (1976): Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, pp. 5188 – 5192.
- R. S. MULLIKEN (1955): Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *Journal of Chemical Physics* **23**, pp. 1833 – 1840.
- F. D. MURNAGHAN (1944): The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30**, pp. 244 - 247.

- S. C. B. MYNENI, T. K. TOKUNAGA, G. E. BROWN JR. (1997): Abiotic selenium oxydo-reduction transformations in the presence of Fe(II, III) oxides. *Science* **278**, pp. 1106 – 1109.
- G. H. NANCOLLA (1979): The Growth of Crystals in Solution. *Advances in Colloid and Interface Science* **10**, pp. 215 – 252.
- A. NAVEAU, F. MONTEIL-RIVERA, E. GUILLON & J. DUMONCEAU (2007): Interaction of Aqueous Selenium (-II) and (IV) with Metallic Sulfide Surfaces. *Environmental Science & Technology* **41**, pp. 5376 – 5382.
- D. NEFF, P. DILLMANN & M. DESCOSTES (2004): Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés – Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'étude des analogues archéologiques. *Note Technique SECR/2004-15*, CEA, Saclay.
- M. NEWVILLE (2001): IFFEFIT: Interactive EXAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, pp. 322 – 324.
- NIELSEN (1986): Mechanism and rate laws in electrolyte crystal growth from aqueous solution. *Geochemical processes at mineral surfaces* - ACS symposium series, pp. 600 – 614.
- M. R. NORMAN (1990): Orbital Polarization and the Insulating Gap in the Transition-Metals Oxides. *Physical Review Letters* **64**, pp. 1162 – 1165.
- M. R. NORMAN & A. J. FREEMAN (1986). *Physical Review B* **33**, pp. 8896 – &.
- D. K. NORDSTROM, L. N. PLUMMER, D. LANGMUIR, E. BUSENBERG, H. M. MAY, B. F. JONES & D. L. PARKHURST (1999): Revised Chemical-equilibrium Data for Major Water-Mineral Reactions and their Limitations. *ACS Symposium Series* **416**, pp. 398 – 413.
- F. OHNESORGE & G. BINNIG (1993): True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces. *Science* **260**, pp. 1451 – 1456.
- H. N. OK (1969): Relaxation Effects in Antiferromagnetic Ferrous Carbonate. *Physical Review* **185**, pp. 472 – 476.
- A. OKIJI & J. KANAMORI (1964): Theoretical Analysis of the Mössbauer Data in Some Fe<sup>2+</sup> Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan* **19**, pp. 908 – 915.
- A. OLIN, B. NOLÄNG, E. G. OSADCHII, L-O. ÖHMAN & E. ROSÉN (2005): *Chemical Thermodynamics of Selenium*. NEA-TDB.
- K. ÔNO & A. ITO (1964): Mössbauer Study of the Magnetic Properties in Ferrous Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan* **19**, pp. 899 – 907.
- J. PAQUETTE & R. J. REEDER (1995): Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, pp. 735 – 749.

- D. L. PARKHURST & C. A. J. APPELO (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigation Report* **99-4259**.
- R. PARR & W. YANG (1989): *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York.
- M. P. PASTERNAK, R. D. TAYLOR, R. JEANLOZ, X. LI, J. H. NGUYEN & C. A. MCCAMMON (1997): High Pressure Collapse of Magnetism in  $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$ : Mössbauer Spectroscopy Beyond 100 GPa. *Physical Review Letters* **79**, pp. 5046 – 5049.
- L. PASTERO, E. COSTA, B. ALESSANDRIA, M. RUBBO & D. AQUILANO (2003): The competition between {10-14} cleavage and {01-12} steep rhombohedra in gel grown calcite crystals. *Journal of Crystal Growth* **247**, pp. 472 – 482.
- S. J. PAYNE, M. E. HAGEN & M. J. HARRIS (1996): A study of the magnetic critical scattering from  $\text{FeCO}_3$  by time-of-flight neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, pp. 91 – 100.
- M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS & J. D. JOANNOPOULOS (1992): Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**, pp. 1045 – 1097.
- C. L. PEACOCK & D. M. SHERMAN (2004): Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, pp. 2623 – 2637. **Erratum (2005): *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, pp. 5141 – 5142<**.
- D. PEAK & D. SPARKS (2002): Mechanisms of Selenate Adsorption on Iron Oxides and Hydroxides. *Environmental Science & Technology* **36**, pp. 1460 – 1466.
- J. P. PERDEW, K. BURKE & M. ERNZERHOF (1996): Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, pp. 3865 – 3868.
- J. P. PERDEW & Y. WANG (1992): Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **45**, pp. 13244 – 13249.
- S. PEULON, H. ANTONY, L. LEGRAND & A. CHAUSSE (2004): Thin layer of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behavior. *Electrochimica Acta* **49**, pp. 2891 – 2899.
- B. G. PFROMMER, M. COTE, S. G. LOUIE & M. L. COHEN (1997): Relaxation of Crystals with the Quasi-newton Method. *Journal of Computational Physics* **131**, pp. 232 – 240.
- V. PHILIPPINI, A. NAVEAU, H. CATALETTE & S. LECLERCQ (2006): Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. *Journal of Nuclear materials* **384**, pp. 60 – 69.

- S. J. PICKART (1960): Antiferromagnetic Ordering in  $\text{FeCO}_3$ . *Bulletin of the American Physical Society* **5**, pp. 357.
- W. E. PICKETT, S. C. ERWIN & E. C. ETHRIDGE (1998). *Physical Review B* **58**, pp. 1201 – &.
- R. PLUMIER, M. SOUGI & R. SAINT-JAMES (1983): Neutron-diffraction reinvestigation of  $\text{NiCO}_3$ . *Physical Review B* **28**, pp. 4016 – 4020.
- O. S. POKROVSKY & J. SCHOTT (2002): Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Divalent Metal Carbonates. *Environmental Science & Technology* **36**, pp. 426 – 432.
- Y. A. POPKOV, V. V. EREMENKO, V. I. FOMIN & A. P. MOKHIR (1973): Raman Scattering of Light in Antiferromagnetic Siderite. *Soviet Physics – Solid State* **14**, pp. 1985 – 1989.
- W. PREIS, E. KÖNIGSBERGER & H. GAMSJÄGER (2000) Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solution. XII. Solubility and Thermal Decomposition of Smithsonite *Journal of Solution Chemistry* **29**, pp. 605 – 618.
- G. PRINZ, D. FORESTER, & J. LEWIS (1973): Analysis of Far-Infrared Spectra of Antiferromagnetic  $\text{FeCO}_3$ . *Physical Review B* **8**, pp. 2155 – 2165.
- C. J. PTACEK (1992): Experimental Determination of Siderite Solubility in High Ionic-Strength Aqueous Solutions. *PhD Thesis*, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- C. J. PTACEK & D. W. BLOWES (1994): Influence of Siderite on the pore-water chemistry of inactive mine-tailings impoundments. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (Alpers, C.N., Blowes, D.W. Eds.). American Chemical Society, Washington, DC, pp. 172–189. (Chapter 13).
- C. J. PTACEK, E. J. REARDON (1992): Solubility of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in concentrated  $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions at 25 °C. *Water-Rock Interaction* pp. 181–183.
- RAPPE & BENNETT: <http://www.sas.upenn.edu/rappegroup/htdocs/Research/>
- R. REEDER, & J.C. GRAMS (1987): Sector zoning in calcite cement crystals: implications for trace elements distribution in carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 187 – 194.
- R. REEDER, G. LAMBLE, J. LEE, & W. STAUDT (1994): Mechanism of  $\text{SeO}_4^{2-}$  substitution in calcite: an XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, pp. 5639 – 5646.
- K. REFSON (2010): communication personnelle sur le CASTEP Forum (<https://www.jiscmail.ac.uk/cgi-bin/webadmin?A0=CASTEP>) ; Re: About symmetry in CASTEP, 12 avril 2010.
- F. REITERER, W. JOHANNES & H. V. GAMSJÄGER (1981): Semimicro determination of solubility constants: copper(II) carbonate and iron(II) carbonate. *Mikrochimica Acta* **1**, pp. 63 – 72.

- R. RIETRA, T. HIEMSTRA, & W. VAN RIEMSDIJK (2001): Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. *Journal of Colloid & Interface Science* **240**, pp. 384 – &.
- K. E. RILEY & K. M. MERZ JR. (2007): Assessment of Density Functional Theory Methods for the Computation of Heats of Formation and Ionization Potentials of Systems Containing Third Row Transition Metals. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, pp. 6044 – 6053.
- R. A. ROBIE, H. T. HASELTON JR. & B. S. HEMINGWAY (1984): Heat capacities and entropies of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) between 5 and 600 K. *American Mineralogist* **69**, pp. 349 – 357.
- J. H. ROSE, J. R. SMITH, F. GUINEA & J. FERRANTE (1984): Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B* **29**, pp. 2963 – 2969.
- P. E. ROSENBERG (1963): Subsolidus Relations in System  $\text{CaCO}_3 - \text{FeCO}_3$ . *American Journal of Science* **261**, pp. 683 – &.
- K. M. ROSSO, U. BECKER & M. F. HOCELLA JR. (1999): The interaction of pyrite {100} surfaces with  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ : Fundamental oxidation mechanisms. *American Mineralogist* **84**, pp. 1549 – 1561.
- M. ROVIRA, J. GIMENEZ, M. MARTINEZ, X. MARTINEZ-LLADO, J. DE PABLO, V. MARTI, & L. DURO (2008): Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and Hematite. *Journal of Hazardous Materials* **150**, pp. 279 – 284.
- D. SANCHEZ-PORTAL, E. ARTACHO & J. L. SOLER (1995): Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications* **95**, pp. 685 – 690.
- S. K. SAXENA & J. ZHANG (1990): Thermochemical and pressure-volume-temperature systematics of data on solids, examples: tungsten and MgO. *Physics and Chemistry of Minerals* **17**, pp. 45 – 51.
- W. T. SCHALLER & A. C. VLISIDIS (1959): Spontaneous Oxidation of a Sample of Powdered Siderite. *American Mineralogist* **44**, pp. 433 – 435.
- W. E. SHARP (1960): The Cell Constants of Artificial Siderite. *American Mineralogist* **45**, pp. 241 – 243.
- A. C. SCHEINHOST & L. CHARLET (2008): Selenite Reduction by Mackinawite, Magnetite and Siderite: XAS Characterization of Nanosized Oxydo-réduction Products. *Environmental Science & Technology* **42**, pp. 1984 – 1989.
- A. C. SCHEINOST, R. KIRSCH, D. BANERJEE, A. FERNANDEZ-MARTINEZ, H. ZAENKER, H. FUNKE, L. CHARLET (2008): X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -bearing minerals. *Journal of Contaminant Hydrology* **103** pp. 228 – 245.
- M. L. SCHLEGEL, C. BATAILLON, K. BENHAMIDA, C. BLANC, D. MENUT & J-L. LACOUR (2008): Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-

- temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry* **23**, pp. 2619 – 2633.
- F. SÉBY, M. POTIN-GAUTIER, E. GIFFAUT & O. F. X. DONARD (1998): Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere. *Analusis* **26**, pp. 193 – 198.
- M. D. SEGALL, R. SHAH, C. J. PICKARD & M. C. PAYNE (1996): Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Physical Review B* **54**, pp. 16317 – 16320.
- M. D. SEGALL, P. J. D. LINDAN, M. J. PROBERT, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, S. J. CLARK & M. C. PAYNE (2002): First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, pp. 2717 – 2744.
- M. SEGUIN (1966): Instability of  $\text{FeCO}_3$  in Air. *American Journal of Science* **264**, pp. 562 – 568.
- R. D. SHANNON (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A* **32**, pp. 751 – 767.
- D. M. SHERMANN (2009): Electronic structure of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) and rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ): Oxygen *K*-edge spectroscopy and hybrid density functional theory. *American Mineralogist* **94**, pp. 166 – 171.
- H. SHI, W. LUO, B. JOHANSSON & R. AHUJA (2008): First-principles calculations of the electronic structure and pressure-induced magnetic transition in siderite  $\text{FeCO}_3$ . *Physical Review B* **78**, 155119.
- E. SILVESTER, L. CHARLET, C. TOURNASSAT, A. GEHIN, J-M. GRENÈCHE & E. LIGER (2005): Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  adsorbed onto  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, pp. 4801 – 4815.
- P. C. SINGER & W. STUMM (1970): The Solubility of Ferrous Iron in Carbonate-Bearing Waters. *Journal of American Water Works Association* **62**, pp. 198 – 202.
- B. SINGH (2002): Nuclear Data Sheets **96**, 1. *National Nuclear Data Center*.
- M. SINGH, C. S. WANG & J. CALLAWAY (1975): Spin-orbit coupling, Fermi surface, and optical conductivity of ferromagnetic iron. *Physical Review B* **11**, pp. 287 – 294.
- A. SKINNER, J. LAFEMINA & H. J. F. JANSEN (1994): Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *American Mineralogist* **79**, pp. 205 – 214.
- H. J. SMITH (1918): Equilibrium in the system: ferrous carbonate, carbondioxide and water. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **40**, pp. 879 – 883.
- D. L. SPARKS (1999): Soil Physical Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition. CRC Press.



- H. SPIERING, D. NAGY & R. ZIMMERMANN (1976): The ligand field at the Fe(II) ion in siderite. *Chemical Physics* **18**, pp. 243 – 250.
- V. C. SRIVASTAVA (1970): Effect of Pressure on the Néel Temperature of  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ , and  $\text{FeCO}_3$ . *Journal of Applied Physics* **41**, pp. 1190 – 1191.
- S. STACKHOUSE, J. P. BRODHOLT & G. D. PRICE (2007): Electronic spin transitions in iron-bearing  $\text{MgSiO}_3$  perovskite. *Earth and Planetary Science Letters* **253**, pp. 282 – 290.
- V. N. STAROVEROV, G. E. SCUSERIA, J. TAO & J. P. PERDEW (2004): Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Physical Review B* **69**, 075102.
- S. L. STIPP & M. F. HOCELLA JR. (1991): Structure and bonding environments at the calcite surface observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, pp. 1723 – 1736
- A. STIRLING, M. BERNASCONI & M. PARRINELLO (2003): Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. *Journal of Chemical Physics* **118**, pp. 8917 – 8926.
- E. STRYJEWSKI & N. GIORDANO (1977): Metamagnetism. *Advances in Physics* **26**, pp. 487 – 650.
- W. STUMM & G. F. LEE (1961): Oxygenation of Ferrous Iron. *Ind. Eng. Chem.* **53**, pp. 143 – &.
- W. STUMM & J. J. MORGAN (1996): Aquatic Chemistry, Third Edition. *A Wiley-interscience publication*, John Wiley & Sons, Inc.
- C. SU & D. SUAREZ (2000): Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides: An Infrared and Electrophoretic Study. *Soil Science Society of America Journal* **64**, pp. 101 – &.
- J. SUGAR & C. CORLISS (1984): Atomic Energy Levels of the Iron Period Elements: Potassium through Nickel. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **14**, Supplement No. 2.
- F. TASSONE, F. MAURI & R. CAR (1994): Acceleration schemes for ab initio molecular-dynamics simulations and electronic-structure calculations. *Physical Review B* **50**, pp. 10561 – 10573.
- K. TERAKURA, T. OGUCHI, A. R. WILLIAMS & J. KÜBLER (1984): Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *PHYSICAL REVIEW B* **30**, pp. 4734 – 4747.
- M. TETER (1993): Additional condition for transferability in pseudopotentials. *Physical Review B* **48**, pp. 5031 – 5041.
- D. TESTEMALE, F. DUFAUD, I. MARTINEZ, P. BÉNÉZETH, J-L. HAZEMANN, J. SCHOTT & F. GUYOT (2009): An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50°C and 100°C. *Chemical Geology* **259**, pp. 8 – 16.

- P. VAN CAPPELLEN, L. CHARLET, W. STUMM & P. WERSIN (1993): A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 3505 – 3518.
- D. VANDERBILT (1990): Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B* **41**, pp. 7892 – 7895.
- P. VINET, J. R. SMITH, J. FERRANTE & J. H. ROSE (1987): A universal equation of states for solids. *Journal of Physic C: Solid State Physic* **19**, pp. L467 – L473.
- A. VINSOT, S. METTLER & S. WECHNER (2008): In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Physics and Chemistry of the Earth* **33**, pp. S75 – S86.
- L. VOČADLO (1999): First principles calculations on the high-pressure behaviour of magnesite. *American Mineralogist* **84**, pp. 1627 – 1631.
- G. U. VON OERTZEN, R. T. JONES & A. R. GERSON (2005) : Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides. *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, pp. 255 – 268.
- S. H. VOSKO, L. WILK & M. NUSAIR (1980): Accurate Spin-dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-density Calculations – A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, pp. 1200 – 1211.
- H. WALLNER, W. PREIS & H. GAMSJÄGER (2002): Solid–solute phase equilibria in aqueous solutions XV [1]. Thermodynamic analysis of the solubility of nickel carbonates. *Thermochimica Acta* **382**, pp. 289 – 296.
- J. E. WAJON, G-E. HO & P. J. MURPHY (1985): Rate of Precipitation of Ferrous Iron and Formation of Mixed Iron-Calcium Carbonates by Naturally Occurring Carbonate Materials. *Water Research* **7**, pp. 831 – 837.
- Y. WANG & E. J. REARDON (2001): A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters. *Applied Geochemistry* **16**, pp. 1241 – 1249.
- P. WERSIN (1990): The Fe(II)-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System in Anoxic Natural Waters: Equilibria and Surface Chemistry. *Phd Thesis, diss. ETH No. 9230*, Zürich, Switzerland.
- P. WERSIN, L. CHARLET, R. KARTHEIN & W. STUMM (1989): From adsorption to precipitation: sorption of Mn<sup>2+</sup> on FeCO<sub>3</sub>(s). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, pp. 2787 – 2796.
- R. A. WIESLI, B. L. BEARD & C. M. JOHNSON (2004): Experimental Determination of Fe Isotope Fractionation between Aqueous Fe(II), Siderite, and « Green Rust » in Abiotic Systems. *Chemical Geology* **211**, pp. 343 – 362.
- A. G. B. WILLIAMS & M. M. SCHERER (2004): Spectroscopic Evidence for Fe(II)-Fe(III) Electron Transfer at the Iron Oxide–Water Interface. *Environmental Science & Technology* **38**, pp. 4782 – 4790.

- E. P. WIGNER (1931): Gruppentheorie (Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, Germany), pp. 251-254; 1959 : Group Theory (Academic Press Inc., New York,), pp. 233-236.
- H. WIJNJA & C. SCHULTHESS (2000): Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces. *Journal of Colloid & Interface Science* **229**, pp. 286 – 297.
- H. WIJNJA & C. SCHULTHESS (2002): Effect of Carbonate on the Adsorption of Selenate and Sulfate on Goethite. *Soil Science Society of America Journal* **66**, pp. 1190 – 1197.
- J. P. WRIGHT, J. P. ATTFIELD & P. G. RADAELLI (2001): Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition. *Physical Review Letters* **87**, 266401.
- K. WRIGHT, R. T. CYGAN & B. SLATER (2001): Structure of the (10-14) surface of calcite, dolomite and magnesite under wet and dry conditions. *Physical Chemistry, Chemical Physics* **3**, pp. 839 – 844.
- R. A. ZINGARO, D. C. DUFNER, A. P. MURPHY & C. D. MOODY (1997): Reduction of Oxoselenium Anions by Iron(II) Hydroxide. *Environment International* **23**, pp. 299 – 304.
- C. L. ZHANG, J. HORITA, D. R. COLE, J. ZHOU, D. R. LOVLEY & T. J. PHELPS (2001): Temperature-dependent oxygen and carbon isotope fractionations of biogenic siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, pp. 2257 – 2271.
- J. ZHANG, I. MARTINEZ, F. GUYOT, & R. REEDER (1998): Effects of Mg-Fe<sup>2+</sup> substitution in calcite-structure carbonates: Thermoelastic properties. *American Mineralogist* **83**, pp. 280 – 287.
- P. ZHANG & D. L. SPARKS (1990): Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environmental Science & Technology* **24**, pp. 1848 – 1856.
- Y. ZHENG & N. A. W. HOLZWARTH (1994): Density-functional calculation of the electronic structure and equilibrium geometry of iron pyrite (FeS<sub>2</sub>). *Physical Review B* **50**, pp. 8214 – 8220.
- G. L. ZHAO, J. CALLAWAY & M. HAYASHIBARA (1993): Electronic structures of iron and cobalt pyrites. *Physical Review B* **48**, pp. 15781 – 15786.
- Y.-Y. ZHOU AND C.-H. YIN (1993): Ground-state splitting of antiferromagnetic FeCO<sub>3</sub>. *Physical Review B* **47**, pp. 5451 – 5454.

## Annexes

### 1. Données expérimentales

#### 1.1. Chapitre 2

Tableau 1 : Résultats de l'expérience 1a

$t$ (h)	pH	Eh (mV/ENH)	$[\text{Fe}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol/L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}/[\text{Fe}]_{\text{aq}}$	% Se <sub>t</sub> retenu	% Fe <sub>t</sub> retenu	$-\text{d}[\text{Se}]_{\text{aq}}/\text{dt}$ ( $10^{-6}$ mol.h $^{-1}$ )
0	-	-	26,3	99,0	3,76	-	-	-
0,1	-	-	17,5	67,2	3,84	32,1	33,4	317,6
0,3	-	-	13,9	52,0	3,75	47,5	47,3	101,8
0,5	-	-	13,5	42,2	3,12	57,3	48,5	48,6
0,8	-	-	10,1	29,9	2,96	69,8	61,6	35,2
2,8	-	-	10,1	24,5	2,43	75,2	61,6	2,7
4,5	-	-	10,1	12,2	1,21	87,6	61,6	7,5
19,8	7,9	-269	8,2	<1,5	-	<98,5	69,0	0,7
589,7	-	-	22,6	<1,5	-	<98,5	14,1	-

Tableau 2 : Résultats de l'expérience 1b

$t$ (h)	pH	Eh (mV/ENH)	$[\text{Fe}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}/[\text{Fe}]_{\text{aq}}$	% Se <sub>t</sub> retenu	% Fe <sub>t</sub> retenu	$-\text{d}[\text{Se}]_{\text{aq}}/\text{dt}$ ( $10^{-6}$ mol.h $^{-1}$ )
0	-	-	26,3	99,0	3,76	-	-	-
0,1	-	-	15,7	59,6	3,80	39,8	40,4	295,8
0,3	-	-	15,1	57,2	3,78	42,2	42,4	17,7
0,5	-	-	18,8	42,8	2,28	56,8	28,5	72,2
2,8	-	-	12,6	22,5	1,79	77,3	52,2	8,6
4,2	-	-	9,5	9,9	1,04	90,0	64,1	7,6
19,4	7,9	- 294	6,5	<1,5	-	<98,5	75,5	0,6
589,7	-	-	14,9	<1,5	-	<98,5	43,3	-

Tableau 3 : Résultats de l'expérience 2

$t$ (h)	pH	eH (mV/ENH)	$[\text{Fe}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}$ ( $10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ )	$[\text{Se}]_{\text{aq}}/[\text{Fe}]_{\text{aq}}$	% Se <sub>t</sub> retenu	% Fe <sub>t</sub> retenu	-d[Se] <sub>aq</sub> /dt ( $10^{-6}$ mol.h $^{-1}$ )
0	-	-	25,5	741	29,05	-	-	-
0,1	-	-	15,8	480	30,38	35,2	38,0	2607,4
1,8	-	-	22,0	370	16,82	50,1	13,7	63,5
3,8	-	-	22,1	312	14,12	57,9	13,3	29,5
5,2	-	-	17,7	241	13,62	67,5	30,6	51,3
7,0	8,0	-	21,7	189	8,71	74,5	14,9	29,2
8,5	-	- 181	12,7	128	10,08	82,7	50,2	39,8
23,8	-	-	12,9	46	3,57	93,8	49,4	5,4
240,3	7,8	5	14,5	<1,5	-	<99,8	43,1	0,2

## 1.2. Chapitre 3

Tableau 4 : Données cristallographiques et énergétiques de modélisation de la sidérite à haut-spin pour réalisation des EdE(configuration FM). La maille primitive rhomboédrique a pour volume  $V_{\text{eq}}$  et contient dix atomes.  $a$  et  $c$  sont les paramètres de la maille conventionnelle.  $E_{\text{C}}^*$  est l'énergie de cohésion.  $H = -E_{\text{C}}^* + p.V$  est l'enthalpie.

$p$ (GPa)	$V_{\text{eq}}$ (Å $^3$ )	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$E_{\text{C}}^*$ (eV/at.)	$E_{\text{C}}^*$ (kJ/mol at.)	$p.V$ (kJ/mol at.)	$H$ (kJ/mol at.)
-3,0	100,163	4,741	15,439	5,532	533,9	-18,1	-552,0
-2,0	99,134	4,730	15,347	5,534	534,0	-11,9	-546,0
-1,0	98,164	4,721	15,259	5,535	534,1	-5,9	-540,1
0,0	97,346	4,711	15,192	5,536	534,2	0,0	-534,2
1,0	96,380	4,703	15,094	5,535	534,2	5,8	-528,4
2,0	95,555	4,295	15,017	5,535	534,1	11,5	-522,6
3,0	94,762	4,687	14,943	5,534	534,0	17,1	-516,9
10,0	90,236	4,641	14,511	5,518	532,5	54,3	-478,1
20,0	84,965	4,603	13,892	5,471	527,9	102,3	-425,6
30,1	80,995	4,575	13,405	5,411	522,1	146,6	-375,5
40,0	77,780	4,556	12,981	5,341	515,4	187,4	-328,1
50,1	75,077	4,541	12,614	5,266	508,2	226,3	-281,9
60,0	72,820	4,525	12,317	5,189	500,8	263,1	-237,7
70,2	70,834	4,508	12,074	5,109	493,0	299,3	-193,7
80,0	69,066	4,501	11,810	5,027	485,1	332,7	-152,4

Tableau 5 : Données cristallographiques et énergétiques de modélisation de la sidérite à bas-spin (Notations: voir Tableau 4).

$p$ (GPa)	$V_{eq}$ (Å <sup>3</sup> )	$E_C^*$ (eV/at.)	$E_C^*$ (kJ/mol at.)	$p.V$ (kJ/mol at.)	$H$ (kJ/mol at.)
1,0	82,315	5,447	525,6	5,0	-520,6
10,0	78,485	5,435	524,5	47,0	-477,5
19,6	75,170	5,405	521,6	88,9	-432,7
30,0	72,396	5,363	517,5	130,8	-386,7
40,0	70,151	5,314	512,8	168,9	-343,9
50,0	68,216	5,260	507,6	205,4	-302,1
60,0	66,520	5,202	502,0	240,5	-261,5
70,0	65,031	5,141	496,1	274,1	-222,0
80,0	63,680	5,078	490,1	306,8	-183,2

Tableau 6 : Références d'énergie totale des atomes libres calculés avec CASTEP. U. : Ultradoux, C.C. : Correction non linéaire de cœur.

Élément	Valence	PsP.	$S_I$ (ħ)	$E_i$ (eV)
H	1s1	U.	0,501	-13,58743
C	2s2 2p2	U.	1,005	- 148,01992
O	2s2 2p4	U.	1,023	- 433,22430
Mg	2p6 3s2	U.	0,000	- 976,39704
Ca	3s2 3p6 4s2	U.	0,000	- 1001,89416
Se	4s2 4p4	U.	1,016	- 257,44568
Cr	3d5 4s1	U.C.C.	3,000	- 482,42217
Mn	3d5 4s2	U.C.C.	2,552	- 650,25946
Fe	3d6 4s2	U.C.C.	2,027	- 860,87098
Co	3d7 4s2	U.C.C.	1,501	- 1039,58320
Ni	3d8 4s2	U.C.C.	1,001	- 1351,75460
Cu	3d10 4s1	U.	0,562	-1349,29565
Zn	3d10 4s2	U.	0,000	- 1715,56951

Tableau 7 : Références d'énergie totale de quelques molécules calculées avec CASTEP

Molécule	$E_S$ CASTEP (eV)
H <sub>2</sub> O	- 470,30755
O <sub>2</sub>	- 872,13497
CO <sub>2</sub>	-1031,94103

## 2. Bases de données thermodynamiques

### 2.1. Base de donnée thermodynamique du fer et du sélénium

Les données thermodynamiques utilisées dans ce travail proviennent majoritairement de deux sources : la revue thermodynamique des produits de corrosion du fer édité par l'ANDRA (CHIVOT, 2004) et la revue des données thermodynamique du sélénium de la NEA (OLIN *et al.*, 2005). La cohérence entre ces deux bases thermodynamique sélectionnées a été vérifiée. A partir des enthalpies de formation ou réactions présentées dans les Tableau 8, Tableau 9 et Tableau 10, nous avons recalculés des constantes de réaction de dissolution (pour les solides) ou de décomposition (pour les complexes) exprimées à partir des espèces de base suivantes :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ . Sauf indication contraire, toutes les valeurs correspondent à  $T = 298,15 \text{ K}$ .

Tableau 8 : Données thermodynamiques des espèces aqueuses

Espèce	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
<i>Références</i>					
H <sub>2</sub> O	-237,140 ± 0,041	-285,830 ± 0,040	69,950 ± 0,030	75,351 ± 0,080	<i>b</i>
H <sup>+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	<i>b</i>
OH <sup>-</sup>	-157,220 ± 0,072	-230,015 ± 0,040	-10,900 ± 0,200	-	<i>b</i>
O <sub>2</sub> (aq)	16,474	-	-	-	<i>c</i>
H <sub>2</sub> (aq)	17,740	-	-	-	<i>c</i>
Cl <sup>-</sup>	-131,217 ± 0,117	-167,080 ± 0,100	56,600 ± 0,200	-	<i>b</i>
Na <sup>+</sup>	-261,953 ± 0,096	-240,340 ± 0,060	58,450 ± 0,150	-	<i>b</i>
<i>Carbonates</i>					
CO <sub>2</sub> (aq)	-385,970 ± 0,270	-413,260 ± 0,200	119,360 ± 0,600	-	<i>b</i>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586,845 ± 0,251	-689,930 ± 0,200	98,400 ± 0,500	-	<i>b</i>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527,900 ± 0,390	-675,230 ± 0,250	-50,000 ± 1,000	-	<i>b</i>
<i>Fe(II)</i>					
Fe <sup>2+</sup>	-90,530	-90,000	-101,600	-33,000	<i>a</i>
FeOH <sup>+</sup>	-273,440	-320,600	-28,300	62,800	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup>	-447,230	-542,000	45,270	75,300	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-620,440	-809,420	-37,500	167,300	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-774,810	-1072,860	-170,000	-	<i>a</i>
FeCO <sub>3</sub> <sup>°</sup>	-650,910	-770,990	-62,000	-	<i>a</i>
FeCO <sub>3</sub> OH <sup>-</sup>	-832,56	-	-	-	<i>a</i>
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-1188,860	-1384,720	128,000	-	<i>a</i>
FeCl <sup>+</sup>	-220,830	-255,310	-42,100	86,200	<i>a</i>
FeCl <sub>2</sub> <sup>°</sup>	-306,340	-327,360	179,900	122,200	<i>a</i>

<sup>a</sup> CHIVOT, 2004

<sup>b</sup> OLIN *et al.*, 2005

<sup>c</sup> <http://www.henrys-law.com>

Tableau 8, suite

Espèce	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
<i>Fe(III)</i>					
Fe <sup>3+</sup>	-16,280	-49,000	-278,400	-77,800	<i>a</i>
FeOH <sup>2+</sup>	-240,920	-291,330	-104,500	-106,300	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-458,191	-549,114	-7,100	-125,900	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>o</sup>	-656,017	-802,726	39,050	-236,800	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-841,536	-1058,849	35,500	-84,900	<i>a</i>
FeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-599,660	-	-	-	<i>a</i>
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-685,600	-776,300	36,550	-	<i>a</i>
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1183,960	-	-	-	<i>a</i>
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-155,950	-211,710	-178,800	14,100	<i>a</i>
FeCl <sup>2+</sup>	-292,420	-352,200	-15,400	-	<i>a</i>
FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-322,000	-481,000	37,700	-212,000	<i>a</i>
<i>Se(VI)</i>					
HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-449,474 ± 1,312	-582,700 ± 4,700	136,232 ± 16,370	-	<i>b</i>
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-439,485 ± 1,431	-603,500 ± 3,500	32,965 ± 12,687	-	<i>b</i>
<i>Fe-Se</i>					
FeSeO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-442,317*	-	-	-	<i>b</i>

<sup>a</sup> CHIVOT, 2004<sup>b</sup> OLIN et al., 2005

Tableau 9 : Données thermodynamique des gaz

Gaz	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
CO <sub>2</sub>	-394,373 ± 0,133	-393,510 ± 0,130	213,785 ± 0,010	37,135 ± 0,002	<i>b</i>
H <sub>2</sub>	0,000	0,000	130,680 ± 0,003	28,836 ± 0,002	<i>b</i>
H <sub>2</sub> O	-228,582 ± 0,040	-241,826 ± 0,040	188,835 ± 0,010	33,609 ± 0,030	<i>b</i>
O <sub>2</sub>	0,000	0,000	205,152 ± 0,005	29,378 ± 0,003	<i>b</i>

*b* OLIN et al., 2005

Tableau 10 : Données thermodynamiques des solides

Solide	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
<i>Références</i>					
C(graphite)	0,000	0,000	5,740 ± 0,100	8,528 <sup>e</sup>	<i>a</i>
Fe	0,000	0,000	27,319	25,094	<i>a</i>
Na	0,000	0,000	51,300 ± 0,200	28,230 ± 0,200	<i>b</i>
ζ-Se	0,000	0,000	42,090 ± 0,330	25,090 ± 0,300	<i>b</i>

<sup>a</sup> CHIVOT, 2004<sup>b</sup> OLIN et al., 2005<sup>e</sup> U.S.N.B.S. tables of molar thermodynamic properties (J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982))



Tableau 10, suite

Solide	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
<i>Fe(II)</i>					
FeCO <sub>3</sub>	-680,076	-753,208	95,500	82,300	<i>a</i>
Fe(OH) <sub>2</sub>	-491,960	-574,040	87,864	97,009	<i>a</i>
<i>Fe(III)</i>					
Fe(OH) <sub>3</sub>	-705,470	-832,620	104,600	101,670	<i>a</i>
$\alpha$ -FeOOH	-492,100	-562,900	60,380	74,330	<i>a</i>
$\gamma$ -FeOOH	-486,200	-556,400	62,500	76,200	<i>a</i>
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-744,249	-826,230	87,400	103,850	<i>a</i>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (desord.)	-725,000	-805,800	91,400	104,000	<i>a</i>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ord.)	-723,800	-805,800	87,400	110,300	<i>a</i>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1013,730	-1115,548	150,640	152,500	<i>a</i>
<i>Fe-Se</i>					
FeSe <sub>2</sub> (ferroselite)	-101,336*	-108,700 ± 15,000	86,800 ± 1,000	72,900 ± 1,000	<i>b</i>
$\gamma$ -Fe <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	-243,790*	-235,000 ± 30,000	279,800 ± 3,000	220,100 ± 2,000	<i>b</i>
$\alpha$ -Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	-489,095*	-463,500 ± 20,000	613,800 ± 5,000	442,100 ± 4,000	<i>b</i>
$\beta$ -Fe <sub>1,04</sub> Se	-70,077*	-69,600 ± 4,000	72,100 ± 0,800	57,100 ± 0,700	<i>b</i>
FeSeO <sub>3</sub>	-518,013	-	-	-	<i>d</i>
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	-2779,916*				
<i>Se</i>					
$\alpha$ -Se	1,281 ± 0,184	2,140 ± 0,100	44,970 ± 0,400	25,090 ± 0,800	<i>b</i>
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	-416,045*	-524,720 ± 0,650	116,000 ± 4,000	-	<i>b</i>
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	-	-530,500 ± 1,880	-	-	<i>b</i>
SeO <sub>2</sub>	-171,797 ± 0,620	-225,390 ± 0,600	67,490 ± 0,400	58,230 ± 0,180	<i>b</i>
SeO <sub>3</sub>	-86,154 ± 2,222	-163,100 ± 2,200	91,740 ± 1,000	77,240 ± 0,790	<i>b</i>
Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-414,590 ± 2,577	-	-	<i>b</i>

*a* CHIVOT, 2004*b* OLIN et al., 2005*d* ESSINGTON, 1998\* calculés à partir de  $\Delta_f H^\circ$  et du  $\Delta S^\circ$  de la réaction de formation du solide

Tableau 10, fin

Solide	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
<i>Na- et Cl-</i>					
NaCl	-384,221 ± 0,147	-411,260 ± 0,120	72,150 ± 0,200	50,500	<i>b</i>
Na <sub>2</sub> Se	-321,990*	-337,700 ± 10,000	92,000 ± 12,600	-	<i>b</i>
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	-868,679 ± 0,967	-959,620 ± 0,950	147,400 ± 0,300	126,100 ± 0,300	<i>b</i>
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	-	-2404,670 ± 1,000	-	-	<i>b</i>
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	-	-1076,500 ± 3,500	-	-	<i>b</i>
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	-3338,700 ± 1,600	-4013,600 ± 3,600	623,928 ± 13,224	-	<i>b</i>
NaHSeO <sub>3</sub>	-	-760,100 ± 2,500	-	-	<i>b</i>
NaHSeO <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	-	-1642,550 ± 2,500	-	-	<i>b</i>
NaHSeO <sub>4</sub>	-	-822,230 ± 5,590	-	-	<i>b</i>
NaH <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-1316,640 ± 4,710	-	-	<i>b</i>
SeCl <sub>4</sub>	-85,902 ± 3,114	-179,000 ± 2,000	176,000 ± 8,000	-	<i>b</i>

<sup>b</sup> OLIN et al., 2005\* calculés à partir de  $\Delta_f H^\circ$  et du  $\Delta S^\circ$  de la réaction de formation du solide

## 2.2. Données thermodynamiques utilisées dans le chapitre 4

Tableau 11 : Données thermodynamiques de référence pour quelques minéraux carbonatés sélectionnés.

Espèce	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf.
CaCO <sub>3</sub> (calcite)	-	-1207,6	91,71	-	<i>h</i>
MgCO <sub>3</sub> (magnésite)	-	-1117,9	65,09	76,262 <sup>e</sup>	<i>h</i>
MnCO <sub>3</sub>	-	-891,9	-	-	<i>i</i>
FeCO <sub>3</sub>	-680,076	-753,208	95,500	82,300	<i>a</i>
NiCO <sub>3</sub>	-	-713,4	-	-	<i>j</i>
ZnCO <sub>3</sub>	-	-818,9	-	-	<i>k</i>

<sup>a</sup> CHIVOT (2004)<sup>e</sup> NIST<sup>h</sup> KÖNIGSBERGER et al., 1999<sup>i</sup> ROBIE et al., 1984<sup>j</sup> WALLNER et al., 2002<sup>k</sup> PREIS et al., 2000

Tableau 12 : Enthalpie de formation de gaz monoatomiques sélectionnés.

Elément	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ_{\text{O K}} (\text{kJ.mol}^{-1})$	Réf.
C	$716,67 \pm 0,46$	$711,19 \pm 0,46$	<sup>f</sup>
Ca	$177,8 \pm 0,8$	$177,3 \pm 0,8$	<sup>f</sup>
Cl	$121,302 \pm 0,008$	$119,621 \pm 0,006$	<sup>f</sup>
Co	426,7	-	<sup>f</sup>
Cu	$337,6 \pm 1,2$	$336,4 \pm 1,2$	<sup>f</sup>
Fe	$415,5 \pm 1,$	$413,1 \pm 1,3$	<sup>f</sup>
H	$217,999 \pm 0,006$	$216,035 \pm 0,006$	<sup>f</sup>
Mg	$147,10 \pm 0,80$	$145,9 \pm 0,80$	<sup>f</sup>
Mn	280,75	-	<sup>g</sup>
Na	$107,3 \pm 0,7$	$107,5 \pm 0,7$	<sup>f</sup>
Ni	$430,1 \pm 8,4$	$428,1 \pm 8,4$	<sup>f</sup>
O	$249,17 \pm 0,10$	$246,79 \pm 0,10$	<sup>f</sup>
Se	$236,070 \pm 1,521$	-	<sup>b</sup>
Zn	$130,42 \pm 0,2$	$129,89 \pm 0,2$	<sup>f</sup>

<sup>b</sup> OLIN et al. (2005)<sup>f</sup> CHASE (1998)<sup>g</sup> CRC (1988)

### 3. Modèle thermodynamique

Il est nécessaire, pour une bonne compréhension chimique, de se référer aux concentrations en solution, qui sont une observable, et non pas aux activités. On relie concentration et activité d'une espèce  $X$  par son coefficient d'activité  $\gamma$  tel que

$$[X_i] = \gamma_i \cdot (X_i). \quad (1)$$

Dans une solution de dilution infinie,  $\gamma_i = 1$  et l'activité d'une espèce est égale à sa concentration. Cependant, dans une solution réelle dont la concentration totale en électrolyte est inférieure à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\gamma_i < 1$ . Ceci s'explique par le fait que les interactions notamment électrostatiques ont tendance à masquer les ions de charge donnée par des ions de charge opposé, et donc les stabilise en solution

Pour calculer les coefficients d'activité, le modèle de Davies<sup>1</sup> est généralement utilisé (STUMM & MORGAN, 1996). Il s'agit d'une modification empirique de la loi limite de Debye-Hückel, qui permet de calculer le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'une espèce  $i$  donnée en fonction de la force ionique  $I$  de la solution comme

$$\text{Log } \gamma_i = -A \cdot z_i^2 (\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0,3 \cdot \mu). \quad (2)$$

Dans cette expression,  $z_i$  est la charge de l'ion  $i$  et  $A$  est une constante qui dépend de la constante diélectrique de l'eau  $\epsilon$ , de la température et de la densité et vaut

$$A = 1,8246 \cdot 10^6 / (\epsilon \cdot T)^{3/2} \approx 0,509 \text{ à } 25^\circ\text{C}. \quad (3)$$

La force ionique d'une solution est donnée par

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i (z_i^2 \cdot [X_i^z]), \quad (4)$$

avec  $[X_i^z]$  la concentration en solution de l'espèce  $X$  de charge  $z$  donnée.

L'une des limites du modèle de Davies est que seule la charge de l'ion est considérée (et non son rapport charge/taille), ce qui introduit des erreurs, en particulier pour le calcul des espèces divalentes et trivalentes, qui peuvent devenir importante à  $I > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'utilisation de l'équation de Davies pour  $I > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  n'est donc généralement pas recommandée. De plus, à cause des incertitudes susmentionnées, les corrections de paires d'ions (p. ex.  $\text{FeCl}^+$ ) n'apparaissent pas nécessaire (SPARKS, 1999).

Nous allons maintenant montrer que l'équilibre des carbonates avec la  $P_{\text{CO}_2}$  en fonction du pH impose des conditions de concentration de contre-ions irréaliste à pH basique.

---

<sup>1</sup> Le modèle de Davies est le modèle utilisé par PHREEQC pour calculer les activités des espèces chargées. Pour les espèces non chargées, ils utilisent le modèle WATEQ Debye-Hückel, qui se simplifie sous forme de l'équation de Setchenow ( $\ln \gamma_i = b_i \cdot I$ ), avec  $b_i = 0,1$  sauf si une autre valeur est indiquée (PARKHURST & APPELO, 1999).

Le raisonnement poursuit celui débuté p. 23 et 24. Dans l'hypothèse d'un ajout de base sous forme de NaOH, l'équilibre d'électroneutralité devient

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (5)$$

On peut donc maintenant calculer la concentration de  $[\text{Na}^+]$  imposée par l'équilibre en fonction du pH et pour une  $P_{\text{CO}_2}$  donnée. La relation entre les activités et concentration d'espèces en solution est une fonction de la force ionique  $I$ , elle même fonction de la concentration totale de toutes les espèces en solution.

La Figure 1 présente, dans le système Na-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, l'évolution de la force ionique en fonction du pH dans le cadre du modèle de Davies. La concentration de  $\text{Na}^+$  en solution suit l'évolution de la force ionique, laquelle est fonction de la concentration de  $[\text{H}^+]$  et de  $P_{\text{CO}_2}$ . On constate que la limite de précision usuelle du modèle de Davies ( $I \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est atteinte pour  $\text{pH} \approx 9,7$  à  $P_{\text{CO}_2}$  atmosphérique ( $\approx 0,0003 \text{ bar}$ ), et pour  $\text{pH} \approx 7,6$  à  $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ bar}$ . Au-delà de ces pH, le modèle de Davies ne s'applique plus et de plus la concentration de  $\text{Na}^+$  deviendra vite considérable ( $> 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), susceptible de favoriser la précipitation de, par exemple,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pour éviter d'avoir à décrire les diagrammes dans ces conditions potentiellement irréalistes, on se limitera donc aux conditions pour lesquelles  $I < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $\text{pH} < 10$  pour  $P_{\text{CO}_2}$  atmosphérique et  $\text{pH} < 8$  pour  $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ bar}$ .

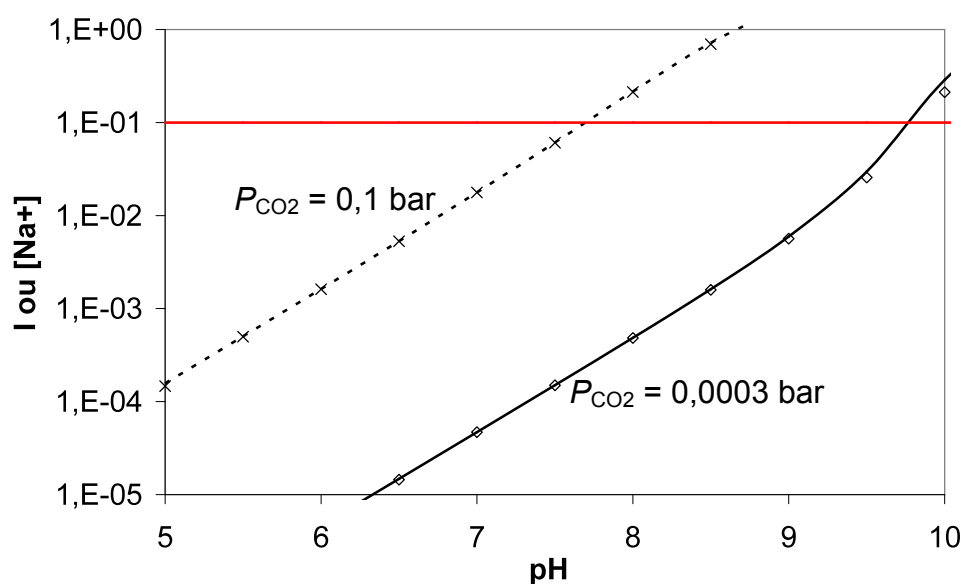


Figure 1 : Evolution de la force ionique dans le système Na-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pour deux  $P_{\text{CO}_2}$ . Les symboles représentent la concentration de  $\text{Na}^+$  associée, calculée d'après l'équation (24).

Ligne rouge : limite du modèle de Davies.

#### 4. Règles de Hund

Les règles de Hund sont des règles empiriques qui permettent de prévoir les nombres quantiques de moment cinétique orbital  $L$ , de moment cinétique de spin  $S$  et de moment cinétique total  $J$  de l'état fondamental d'un atome (ou d'un ion) libre dans la configuration électronique fondamentale en couplage  $LS$  (et elles sont souvent vérifiées aussi pour l'état fondamental d'une configuration excitée). Ces observables peuvent être obtenues à partir de l'unique connaissance de la configuration. La méthode de calcul procède par l'attribution d'un nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  et d'un nombre quantique magnétique orbital  $m_l$  à chacun des électrons dans les limites permises par la configuration; ces attributions servent à calculer les nombres quantiques  $L$  et  $S$  au moyen des formules  $S = \sum m_s$  et  $L = \sum m_l$ .

Les règles de Hund sont les suivantes :

1. Le moment de spin  $S$  prend la valeur maximale possible dans la limite du principe d'exclusion de Pauli (autant de spins parallèles que possible.)
2. Dans les limites imposées par la valeur de  $S$  issue de la règle 1., le moment orbital  $L$  prend la valeur maximale possible.
3. Si la couche électronique est moins qu'à moitié remplie, le moment total  $J$  prend la valeur minimale possible,  $J = |L - S|$ . Sinon,  $J$  est maximal et prend la valeur  $J = L + S$ .

Le terme spectral s'écrit  $^{2S+1}L$ . On le complète parfois avec l'indication de  $J$  sous la forme  $^{2S+1}L_J$ .

## 5. Expression de l'hamiltonien de la DFT

Dans le cadre de l'approximation de KOHN & SHAM (1965) polarisée en spin, la fonctionnelle de la densité s'exprime comme

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (6)$$

avec  $E_{\text{ion}}$  l'énergie de répulsion coulombienne associée à l'interaction entre les ions,  $V_{\text{ion}}$  le potentiel statique d'interaction électron-ion,  $\rho(\mathbf{r})$  la densité électronique qui s'exprime comme

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (7)$$

le facteur 2 décrivant l'appariement des spins et  $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$  la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Il est nécessaire de trouver un jeu de fonctions d'ondes  $\Psi_i$  qui minimisent la fonctionnelle (6). Elles sont données par la solution autocohérente aux équations de Kohn-Sham,

$$[V_v + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

avec  $V_v$  l'opérateur d'énergie cinétique s'exprimant comme

$$V_v = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2, \quad (9)$$

$V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$  l'opérateur d'interaction électron-noyaux,

$V_{\text{H}}(\mathbf{r})$  l'opérateur d'interaction entre un électron et la densité électronique, ou potentiel de Hartree, s'exprimant comme

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cdot d^3\mathbf{r}', \quad (10)$$

et  $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$  le potentiel d'échange-corrélation et s'exprimant comme

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]/\delta[\rho(\mathbf{r})]. \quad (11)$$

## 6. Equation d'état

L'équation d'état (EdE) d'un solide est la relation entre le volume de maille et la pression appliquée. Il en existe plusieurs dans la littérature.

### 6.1. Birch-Murnaghan

La plus connue et la plus utilisée est l'EdE de Birch-Murnaghan (MURNAGHAN, 1944 et BIRCH, 1947), qui est un développement limité construit sur un raisonnement de mécanique des milieux continus s'exprimant comme

$$P = 3/2 K_0 [(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] \cdot \{1 + 3/4(K_0' - 4) \cdot [(V_0/V)^{2/3} - 1]\} \quad (12)$$

avec  $V_0$  le volume molaire à température ambiante,  $K_0$  le module d'incompressibilité isotherme et  $K_0'$  sa dérivée à 300 K. Afin d'obtenir les valeurs de  $K_0$  et  $K_0'$ , cette équation d'état est ajustée sur un ensemble de couples de données  $(P, V)$  qui peuvent être d'origine expérimentale ou théorique. On notera que lorsque  $K_0' = 4$ , on obtient l'équation de Birch, qui est déjà une très bonne approximation des équations d'état pour les pressions les plus basses. Il existe une variante à haute température de cette équation, qui est détaillée spécifiquement dans l'Annexe 7.

### 6.2. Vinet *et al.*

En 1984, ROSE *et al.* ont proposé une EdE valide pour les métaux et les solides covalents (Ge, Si) physiquement basée sur la relation entre compressibilité et énergie de cohésion. Cette équation a été par la suite étendue et simplifiée par VINET *et al.* (1986) aux solides ioniques pour donner l'équation d'état de Vinet *et al.*, qui s'exprime comme

$$P(V) = 3 \cdot K_0 (1 - x) / x^2 \cdot \exp[\eta(1 - x)] \quad (13)$$

avec

$$x = (V/V_0)^{1/3} \quad (14)$$

et

$$\eta = \sqrt[3]{9 \cdot K_0 \cdot V_0 / E_C}. \quad (15)$$

Dans ce modèle,  $K_0'$  est une fonction simple de l'énergie de cohésion,

$$K_0' = 1 + 2,3 \cdot \eta / 3 \quad (16)$$

On notera que JEANLOZ (1988) a montré que les équations d'état de Birch-Murnaghan et de Vinet *et al.* ne diffèrent que très peu lorsque  $K_0' = 4$ , ce qui est le cas d'un grand nombre de matériaux.



## 7. Méthode de calcul de la fonction de correction des volumes expérimentaux de Zhang et al. (1998)

Dans la variation à haute température de l'équation de Birch-Murnaghan (SAXENA & ZHANG, 1990), la dépendance du module d'incompressibilité à la température est donné par

$$K_T = K_0 + (\partial K_T / \partial T)_P (T - T_0). \quad (17)$$

Le rapport  $(V_0/V)$  de l'équation ( 12 ) est remplacé par  $(V_T/V)$ , avec  $V_T$  le volume à haute température et haute pression, qui est calculé comme

$$V_T = V_0 \cdot \exp\left[\int \alpha(T) \cdot dT\right], \quad (18)$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'expansion thermique qui s'exprime comme

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot T \quad (19)$$

et sa dérivée par rapport à la pression est

$$(\partial \alpha / \partial P)_T = K_T^{-2} (\partial K_T / \partial T)_P. \quad (20)$$

A l'aide de l'équation ( 17 ), on obtient alors

$$(\partial \alpha / \partial P)_T = (\partial K_T / \partial T)_P / [K_0 + (\partial K_T / \partial T)_P (T - T_0)]^2. \quad (21)$$

On peut donc construire une fonction pour  $T_0 = 300$  K et  $T = 0$  K,

$$(\partial \alpha / \partial P)_{0\text{ K}} = (\partial K_T / \partial T)_P / [K_0 - T_0 \cdot (\partial K_T / \partial T)_P]^2 \quad (22)$$

et

$$\alpha(T, P) = \alpha(T) + (\partial \alpha / \partial P)_{0\text{ K}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot T + (\partial K_T / \partial T)_P / [K_0 - T_0 \cdot (\partial K_T / \partial T)_P]^2 \quad (23)$$

## 8. Zone de Brillouin des carbonates trigonaux

Dans ce travail, les structures de bandes de nombreux carbonates trigonaux sont présentées. Ces structures ont été réalisées le long d'un trajet (GONZE *et al.*, 1990) passant par tous les points et axes de haute symétrie de la 1ère zone de Brillouin correspondant à la maille rhomboédrique de type A7, qui est présentée Figure 2. La notation standard des points de symétrie de COHEN (1961) est utilisée, la position des points étant indiquée dans le Tableau 13. Le trajet est le suivant : X (V) K ( $\Sigma$ ) G ( $\Lambda$ ) T (Q) W (Y) W' L ( $\sigma$ ) G ( $\sigma$ ) X (S) U (M) T, les axes parcourus étant indiqués entre parenthèses.

Tableau 13 : Positions des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de la maille rhomboédrique de type A7.

Point	$a^*$	$b^*$	$c^*$
G	0	0	0
T	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
X	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
L	0	$\frac{1}{2}$	0
W	$\frac{5}{6} - \alpha/6$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6} + \alpha/6$
W'	$\frac{5}{6} - \alpha/6 - 1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6} + \alpha/6$
U	$(1 + \alpha)/6$	$(8 - \alpha)/12$	$(8 - \alpha)/12$
K	$(1 + \alpha/4)/3$	0	$-(1 + \alpha/4)/3$

$$\alpha = (a/c)^2$$

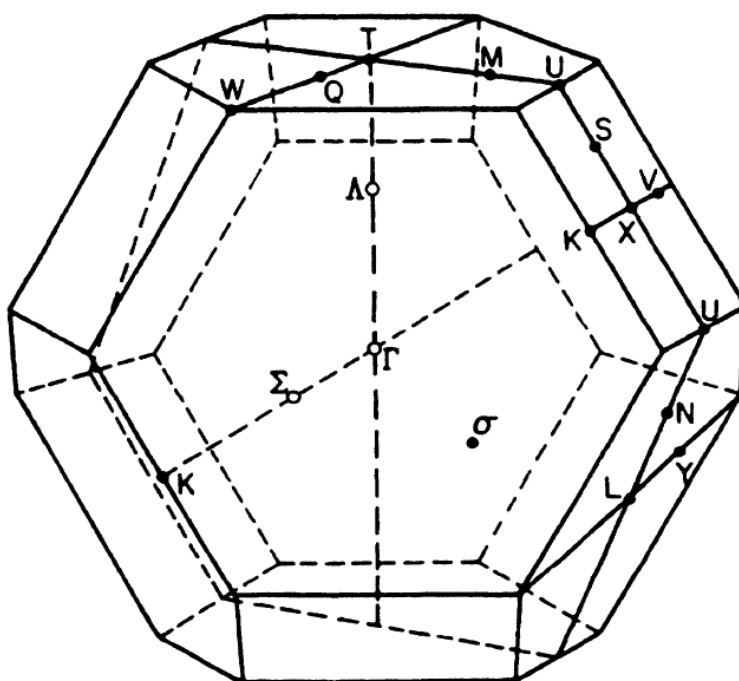


Figure 2 : Structure de la zone de Brillouin de la maille rhomboédrique de type A7, d'après GONZE et al. (1990)

## 9. Calcul de la surface spécifique de la sidérite

En première approximation, les particules de sidérite sont considérées comme sphériques et de diamètres compris entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique  $S_s$  d'une particule s'exprime

$$S_s = S/m = S/V \cdot \rho, \quad (24)$$

avec  $S$  sa surface,  $V$  son volume et  $\rho$  la densité ( $\rho_{\text{sidérite}} = 3,93867 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ ). Si on pose l'hypothèse d'une particule sphérique ( $S = \pi d^2$  et  $V = \pi d^3/6$ ), l'équation (24) devient

$$S_s = 6/d \cdot \rho \quad (25)$$

avec  $d$  le diamètre de la particule.

Dans nos échantillons, les particules ne possèdent pas un diamètre unique, il y'a plutôt une distribution de diamètres. Nous la définissons comme une gaussienne centrée sur 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\mu = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ), de largeur à mi-hauteur 1,0  $\mu\text{m}$  ( $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-6}$ ) et que l'on a tronquée à 1  $\mu\text{m}$ . On trouve alors que  $S_s(\text{sidérite}) = 0,66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

En deuxième approximation, on considère que les sphérules de sidérite sont constituées de sous-structures, approximées par des cubes d'arêtes  $a = 100 \text{ nm}$ , en accord avec les données de microscopie présentées p. 85. La surface d'une particule sphérique est alors issue de l'interpolation entre tous les sommets des cubes constituant la surface (voir Figure 3). Si on définit une surface  $S_A$  comme l'interpolation entre trois sommets de trois cubes reliés entre eux pas un de leur sommet,

$$S_A = a^2/\sqrt{2}, \quad (26)$$

la surface réelle  $S_R$  est constituées de trois fois la surface  $A$  d'une des face d'un cube.

$$S_R = 3 \cdot A = 3 \cdot a^2 \quad (27)$$

Le rapport  $S_R/S_A = 3\sqrt{2} = 4,24$  est donc le rapport entre la surface  $S$  d'une particule réellement sphérique et celle d'une particule constituées de cubes d'arêtes 100 nm. La surface spécifique de la sidérite devient alors  $S_s'(\text{sidérite}) = 2,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

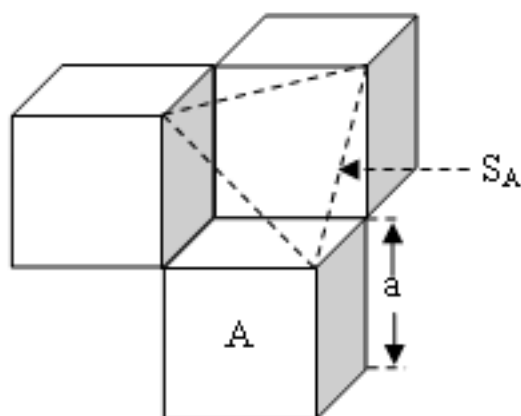


Figure 3: Schéma structural utilisé pour le calcul de la surface spécifique de la sidérite

## 10. Hydratation de molécules et de surfaces : une étude préliminaire.

Dans le chapitre 3, paragraphe 10.3 (p. 199), nous avons mis en évidence que les molécules  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$  ne sont pas stables sous forme de complexes à la surface de la magnésite. En présence de  $\text{H}^+$ , ils forment les espèces gazeuses  $\text{SeO}_2$  et  $\text{CO}_2$  ainsi qu'une molécule d'eau. En pratique, ces deux espèces n'existent que sous forme hydratée (dit autrement, sont stabilisées par l'hydratation) et il est donc nécessaire de prendre en compte cette hydratation. Or, à notre connaissance, elle n'est pas connue. L'objectif de ce paragraphe est donc d'étudier l'hydratation de  $\text{CO}_3^{2-}$  et de  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Pour ce faire, dans un premier temps, nous vérifierons que le code de calcul utilisé (Dmol<sup>3</sup>) permet bien de reproduire les propriétés d'hydratations connues de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , pour lequel il existe de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Nous nous intéresserons ensuite à l'hydratation de  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$ .

Cette étude, contrairement au reste du travail, a été réalisée avec le code de calcul Dmol<sup>3</sup>, que nous allons maintenant présenter.

### 10.1. DMol<sup>3</sup>

DMol<sup>3</sup> est un code de calcul commercialisé par Accelrys ©, décrit en détail par DELLEY (1990). Ce code flexible peut utiliser tous les électrons ou des PsP, une base d'orbitales atomiques numériques et peut utiliser ou non des conditions périodiques pour calculer l'énergie totale d'un système. La taille de la base dépend directement du nombre d'orbitales numérique retenu pour chaque type d'atome. Ainsi, la base minimale (base MIN) correspond à une orbitale atomique pour chaque état peuplé dans l'atome neutre considéré (ex : C 1s 2s 2p). La précision de la base est augmentée par l'addition d'une deuxième orbitale numérique (base DN) pour chaque orbitale atomique de valence de l'atome considéré (ex : C 1s 2s 2p 2s' 2p'). Une orbitale dite "de polarisation" construite comme une orbitale de type *d* peut être ajoutée aux éléments autres que l'hydrogène (base DND, ex : C 1s 2s 2p 2s' 2p' 3d), pour lequel une orbitale de type *p* peut être ajoutée à la place (base DNP, ex : H 1s 1s' 1p) ; l'utilisation de cette dernière base est nécessaire pour pouvoir décrire la liaison hydrogène avec plus de précision. Du fait de la nature des fonctions de bases (centrées sur les atomes), il est nécessaire de définir un *rayon de coupure* pour chaque type d'atome du système, au-delà duquel les orbitales numériques seront considérées comme nulles – et il est nécessaire de vérifier que l'énergie totale du système est convergée par rapport à ce rayon. On notera que, contrairement aux bases d'ondes planes, il n'est pas possible d'étudier la convergence en fonction de la taille de la base, car il n'existe pas de méthode systématique pour augmenter la taille de la base jusqu'à ce qu'elle soit complète.

Le code de calcul DMol<sup>3</sup> est particulièrement efficace pour le calcul des propriétés de molécules et d'agrégats moléculaires et nous l'avons utilisé exclusivement de cette manière dans ce travail. Il utilise de plus le modèle de continuum de solvation COSMO (KLAMT & SCHÜRMANN, 1993) qui permet d'améliorer sensiblement la modélisation d'effets d'hydratation pour un coût de calcul réduit. Nous avons sélectionné la  $F_{XC}$  BLYP (BECKE, 1988 et LEE *et al.*, 1988) après une étude comparative avec les autres fonctionnelles disponibles dans DMol<sup>3</sup> car elle donne le meilleur accord avec les propriétés élémentaires

expérimentales de la molécule d'eau (énergie de formation, longueurs de liaisons, fréquences de vibrations), dont les résultats et quelques éléments de discussion sont présentés dans le paragraphe 10.2 ci-après. La fonctionnelle BLYP, contrairement à PBE, est une  $F_{XC}$  dont certains paramètres ont été déterminés de manière empirique (JENSEN, 2007). Les calculs ont été réalisés en prenant en compte tous les électrons, sans usage de PsP. Une base numérique de type DNP (base numérique double et orbitale de polarisation sur tous les atomes) a été utilisée dans tous les calculs (DELLEY, 1990). Un rayon de coupure spécifique a été utilisé pour chaque élément, présenté dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Cut-off utilisé pour chaque élément dans Dmol<sup>3</sup>.

Elément	H	C	O	Fe	Se
Cut-off (Å)	3,1	3,7	3,3	8,0	4,2

## 10.2. Sélection de la $F_{XC}$ pour Dmol<sup>3</sup>

Une première série de tests a été effectuée afin de vérifier l'adéquation entre les données issues du calcul *ab initio* réalisées avec toutes les fonctionnelles disponibles dans le code Dmol<sup>3</sup> et les données expérimentales. La molécule d'eau est calculée comme étant à l'état fondamental, seule, dans le vide, au zéro absolu. On considèrera que cela constitue une bonne approximation de l'état d'une molécule d'eau gazeuse, tel qu'il a pu être mesuré par HERZBERG (1966). Les résultats sont présentés dans le Tableau 15. Le Tableau 16 présente l'écart moyen théorie-expérience par type de fonctionnelle, ainsi que celle de la fonctionnelle BLYP. L'énergie de cohésion est nettement mieux calculée en GGA qu'en LDA, quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Comme les grandeurs énergétiques sont d'un intérêt fondamental dans notre travail, on considèrera donc la GGA comme plus performante que la LDA. Par contre pour toutes les grandeurs géométriques, LDA et GGA sont équivalentes. Les incertitudes liées à l'écart entre théorie et expérience sont systématiquement supérieures aux incertitudes issues de l'utilisation de différents types de fonctionnelles. Néanmoins, si l'on définit comme incertitude DFT l'écart-type obtenu sur les valeurs d'énergie de cohésion, l'énergie de cohésion de la molécule d'eau est connue à 0.018 Ha près, soit à 50 kJ.mol<sup>-1</sup> près. Nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle BLYP car elle est la seule  $F_{XC}$  disponible qui soit plus performante que la moyenne des fonctionnelles GGA en tous points, à l'exception de la longueur de la liaison O-H (Tableau 16).

Tableau 15 : Résultats de simulation des propriétés de la molécule d'eau en fonction de la  $F_{XC}$  utilisée.  
 $E_S$  : Energie statique,  $E_C^*$  : Energie de cohésion,  $\theta$  : angle,  $\omega$  : fréquence de vibration, E.T.= écart-type,  
 $C$  : cisaillement,  $ES$  : élongation symétrie,  $EAS$  : élongation anti-symétrique.

$F_{XC}$	$E_S$ (Ha)	$E_C^*$ (Ha)	$d_{O-H}$ (Å)	$\theta_{H-O-H}$ (°)	$\omega_C$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{ES}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{EAS}$ (cm <sup>-1</sup> )
LDA-PCW	-75,9067	0,42445	0,971	104,77	1581	3735	3850
LDA-VWN	-75,9095	0,42473	0,971	104,78	1581	3737	3852
GGA-PW91	-76,4429	0,38545	0,969	104,23	1617	3731	3843
GGA-BP	-76,4621	0,38046	0,969	104,08	1624	3732	3843
GGA-PBE	-76,3829	0,38194	0,971	104,14	1610	3731	3849
GGA-BLYP	-76,4537	0,37959	0,972	104,41	1617	3679	3789
GGA-BOP	-76,4515	0,38128	0,971	104,22	1626	3691	3800
GGA-VWN-BP	-76,4655	0,38395	0,969	104,09	1624	3734	3845
GGA-RPBE	-76,4641	0,37338	0,971	103,88	1625	3717	3829
GGA-HCTH	-76,4592	0,37596	0,961	104,21	1638	3800	3919
moyenne LDA	-75,9081	0,42459	0,971	104,78	1581	3736	3851
E.T. LDA	0,0014	0,00014	0	0,01	0	1	1
moyenne GGA	-76,448	0,3803	0,969	104,16	1623	3727	3840
E.T. GGA	0,025	0,0037	0,003	0,14	8	34	37
expérimental	-	0,37043	0,958	104,5	1595	3657	3756

Calculs effectués en tenant compte de la symétrie de la molécule, sur une base d'orbitales numériques DNP avec une extension multipolaire de type octupolaire et un cutoff de 20 Å. Critère de convergence SCF :  $\Delta E < 1.10^{-8}$  Ha. Critères de convergence géométriques :  $\Delta E < 1.10^{-7}$  Ha,  $\Delta forces < 2.10^{-4}$  u.a.,  $\Delta déplacement < 1.10^{-3}$  Å.

Tableau 16 : moyennes des écarts théorie-expérience pour les  $F_{XC}$  de type LDA, GGA et comparaison avec la  $F_{XC}$  BLYP.

	$E_C^*$	$d_{O-H}$	$\theta_{H-O-H}$	$\omega_C$	$\omega_{ES}$	$\omega_{EAS}$
$\Delta_{exp-LDA}$	14,6%	1,4%	0,3%	0,9%	2,2%	2,5%
$\Delta_{exp-GGA}$	2,7%	1,1%	0,3%	1,8%	1,9%	2,2%
$\Delta_{exp-BLYP}$	2,5%	1,5%	0,1%	1,4%	0,6%	0,9%

### 10.3. Définition de l'énergie d'hydratation

L'énergie d'hydratation d'un système donné  $E_{hydr.}$  s'exprime comme

$$\Delta E_{hydratation} = (E_{eau} + E_{système}) - E_{hydraté}, \quad (28)$$

Avec  $E_{hydraté}$  l'énergie statique du système hydraté,  $E_{eau}$  l'énergie statique du réseau de molécules d'eau et  $E_{système}$  l'énergie du système que l'on hydrate. Un problème de définition apparaît lorsqu'on considère les états dans lequel se trouvent le réseau de molécules d'eau et le système seul. En effet, les chimistes définissent l'énergie d'hydratation d'un solide comme étant la différence d'énergie totale entre le solide dissout dans l'eau et l'eau pure d'une part et le solide pur d'autre part. La transposition de cette définition dans le cadre d'une modélisation

corpusculaire comme la notre ne va pas de soi. D'une part, le système hydraté est constitué d'un nombre discret  $N$  de molécules d'eau. L'énergie de référence  $E_{\text{eau}}$  devrait donc être l'énergie correspondant à  $N$  molécules d'eau sous forme d'eau liquide. Or, nos modélisations ne tiennent pas compte de l'effet de la température et la référence énergétique ne peut donc pas être celle de l'eau liquide à proprement parler. De plus, lorsqu'on place une molécule quelconque dans l'eau, il se forme une cavité dont le volume dépend de la molécule étudiée. Or, si le volume de la cavité n'est pas négligeable devant le volume occupé par les  $N$  molécules d'eau, la formation de la cavité va provoquer une dilatation du volume de la sphère d'hydratation et donc une diminution de la contribution de l'énergie de surface. D'autre part, plus  $N$  est petit, plus les contraintes structurales sont fortes, car on voit bien qu'il est plus difficile pour un petit nombre de molécules d'eau de satisfaire toutes leurs liaisons hydrogène que lorsque le nombre est grand. De ce fait, la relaxation de la configuration contenant la cavité peut conduire à une configuration dont l'énergie par molécule d'eau est très différente de celle de l'eau liquide. En conséquence, dans ce travail, nous ne tiendrons pas compte de l'énergie de relaxation de la cavité, qui est pourtant pris en compte expérimentalement dans  $E_{\text{hydr}}$ .

En pratique dont, l'énergie d'hydratation calculée *ab initio* est une fonction de  $N$ ,

$$\Delta E_{\text{hydr}}(N) = (E_{\text{système}} + E_{\text{eau}}^N) - E_{\text{hydraté}}, \quad (29)$$

et  $\Delta E_{\text{hydr}}(N) = \Delta E_{\text{hydratation}}$  quand  $N \rightarrow \infty$ .

#### 10.4. Structure électronique et hydratation de $\text{Fe}^{2+}$

La première sphère d'hydratation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  a été intensivement étudiée par tout un panel de techniques de modélisation *ab initio* (voir FOUQUEAU *et al.*, 2004). LI *et al.* (1996) ont montré qu'il est possible de calculer quelques propriétés chimiques de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  hydraté (enthalpies d'hydratation, potentiels redox,  $\text{pK}_a$ ) à l'aide de la DFT et d'un modèle de PCM. La DFT est capable d'excellents accords avec l'expérience en ce qui concerne la structure et l'énergie du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Dans ce complexe, la distance  $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$  est comprise entre 2,10 Å et 2,18 Å. Sa symétrie est octaédrique avec une légère distorsion triclinique liée à un effet Jahn-Teller. L'état fondamental de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $^5D$  (haut spin) et il est donc nécessaire de réaliser les calculs avec polarisation de spin pour pouvoir le décrire correctement. Ne pas tenir compte de la polarisation de spin entraîne le calcul d'une structure électronique bas spin correspondant à un état excité  $^1I$  de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . La différence énergétique entre ces deux états est l'énergie de transition de spin, qui a été calculée par FOUQUEAU *et al.* (2004) comme  $\Delta E_{\text{HS} \rightarrow \text{LS}} = 3,78$  eV en DFT-GGA(PBE), en très bon accord avec la valeur expérimentale de  $\Delta E_{\text{HS} \rightarrow \text{LS}} = 3,70$  eV (NIST Atomic Spectra Database).

La deuxième sphère d'hydratation est constituée de  $\approx 12$  molécules d'eau (OHTAKI & RADNAI, 1993, Chem. Rev. 93, 1157), ce qui a été bien reproduit par QM/MM-MD (une combinaison de dynamique moléculaire classique et *ab initio*) par REMSUNGREN & RODE (2003). Dans cette deuxième sphère, bien séparée de la première, les molécules d'eau sont situées entre 3,65 Å et 5,10 Å (maximum pour 4,50 Å). Une troisième sphère, plus diffuse, serait observée entre 5,1 Å et 7,5 Å.



L'énergie de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  a tout d'abord été calculée dans le vide en configurations haut-spin et bas-spin, afin de vérifier que  $E_{\text{HS} \rightarrow \text{LS}}$  est obtenu avec une bonne approximation dans notre cas. On obtient  $\Delta E_{\text{HS} \rightarrow \text{LS}} = 3,78 \text{ eV}$  en bon accord avec la valeur obtenue par FOUQUEAU *et al.* (2004), ce qui tend à confirmer que nos options de calcul sont correctes.

L'hydratation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction du nombre  $N$  de molécules d'eau a été étudié par optimisation de la géométrie d'agrégats  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_N]^{2+}$  jusqu'à  $N = 50$  (soit une concentration  $C \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La *Figure 4* présente l'évolution de  $\Delta E_{\text{hydr}}(N)$  en présence ou en l'absence de COSMO. Ces résultats ont été modélisés par ajustement d'une fonction de  $E_{\text{hydratation}}$  qui s'exprime, en l'absence de COSMO, comme

$$\Delta E_{\text{hydr}}(N) = \Delta E_{\text{hydratation}} (1 + \exp(-N/N_{\text{lim}})) \quad (30)$$

et en présence de COSMO, comme

$$\Delta E_{\text{hydr}}(N) = \Delta E_{\text{hydratation}}' - \Delta E_{\text{COSMO}} \cdot \exp(-N/N_{\text{lim}}), \quad (31)$$

avec  $\Delta E_{\text{COSMO}} = [E(\text{Fe}^{2+})_{\text{COSMO}} - E(\text{Fe}^{2+})]$  et  $N_{\text{lim}}$  la pente de la courbe à l'origine.

On obtient, pour l'équation (30),  $\Delta E_{\text{hydratation}} = 2326 \pm 33 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $N_{\text{lim}} = 4,5$  et pour l'équation (31)  $\Delta E_{\text{hydratation}}' = 2487 \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $N_{\text{lim}} = 5,0$ . Nous utilisons comme incertitude l'écart quadratique moyen entre le modèle et les données.

Il semble donc que les courbes d'hydratations ne convergent pas au même point selon que l'on utilise ou pas le modèle COSMO. Or, on rappelle que cinquante molécules d'eau pour un atome de  $\text{Fe}^{2+}$  est l'équivalent chimique d'une concentration  $\approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour une telle force ionique, les effets d'interaction électrostatique entre ions en solution sont loin d'être nuls – le modèle de Davies, qui permet de calculer les coefficients d'activité des espèces en solution (Annexe 3) – n'est déjà plus valable. On considère typiquement que l'approximation de dilution infinie, condition pour que l'activité des ions en solution soit équivalente à leur concentration, est valable pour  $I < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ; modéliser un tel système nécessiterait la prise en compte de plus de 5000 molécules d'eau. Cette différence d'énergie d'hydratation semble donc indiquer qu'on est très loin de l'asymptote. Les énergies d'hydratation calculées ici sont donc probablement sous-estimées.

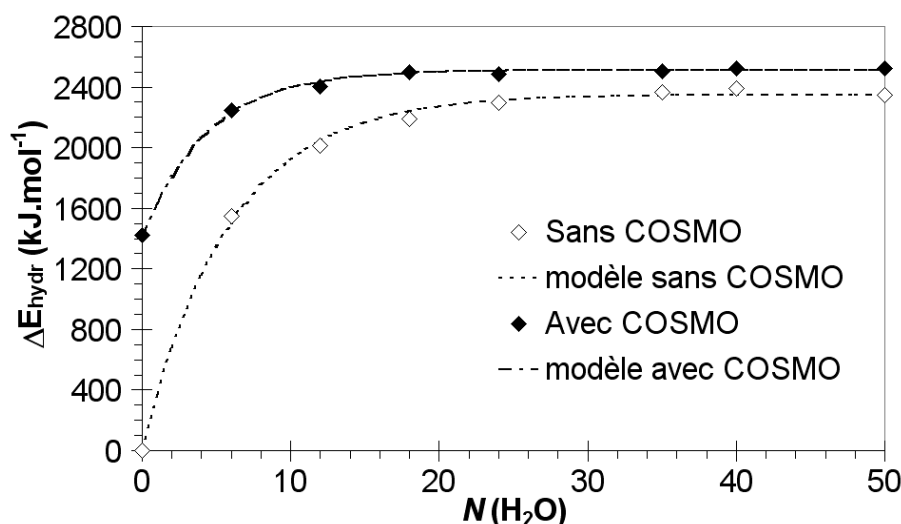


Figure 4 : Energie d'hydratation du  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction du nombre de molécules d'eau et de la présence d'un modèle de polarisation continue.

Toutefois, le Tableau 17 présente quelques énergies et enthalpies d'hydratation du  $\text{Fe}^{2+}$  pour comparaison avec notre résultat. On constate ainsi que, si l'énergie d'hydratation que nous avons calculée est du bon ordre de grandeur, elle est toutefois surestimée tant vis-à-vis des valeurs expérimentales que obtenues par la modélisation. On notera que la valeur de  $\Delta H_{\text{hydratation}}$  proposée par LI *et al.* (1996) a été obtenue par correction d'une  $\Delta E_{\text{hydratation}}$  calculée *ab initio* sur un complexe dont la structure n'a pas été optimisée, ce que nous avons observé comme étant à l'origine d'une sous-estimation de l'énergie des liaisons hydrogène. D'autre part, il obtiennent l'énergie de l'eau comme  $E_{\text{eau}}^N = N.E(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$ , ce qui a pour conséquence de multiplier l'erreur de calcul sur  $E(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})})$  par  $N$ ; or, cette erreur n'est pas présentée dans leur travail.

Tableau 17 : Valeurs expérimentales (MARCUS, 1985) et théoriques (REMSUNGNNEN, 2003 ; REMSUNGNNEN & RODE, 2003 ; LI *et al.*, 1996) de l'énergie et de l'enthalpie d'hydratation du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

$\Delta E_{\text{hydratation}}$	$2100 \pm 40$	REMSUNGNNEN & RODE (2003)
	$2180 \pm 80$	REMSUNGNNEN (2003)
	$2326 \pm 33$	<i>Ce travail, sans COSMO</i>
$\Delta H_{\text{hydratation}}$	1980	MARCUS (1985)*
	1810 <sup>a</sup>	LI <i>et al.</i> (1996)

<sup>a</sup> calculé pour  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+} + \text{PCM}$

\* Valeur expérimentale Ionic Solvation Wiley: New York

La Figure 5 présente la structure optimisée en présence de COSMO des deux premières sphères d'hydratation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . La première sphère est constituée de six molécules d'eau liées directement à l'ion central et constituant une structure rigide. La deuxième sphère est constituée de douze molécules d'eau liées à la première sphère d'hydratation et entre elles, en accord avec les résultats expérimentaux (OHTAKI & RADNAI, 1993). Certaines molécules d'eau de la deuxième sphère d'hydratation ont des liaisons

hydrogènes vacantes, qui indiquent qu'elles sont liées avec les molécules d'eau formant une troisième couche d'hydratation (non représentées).

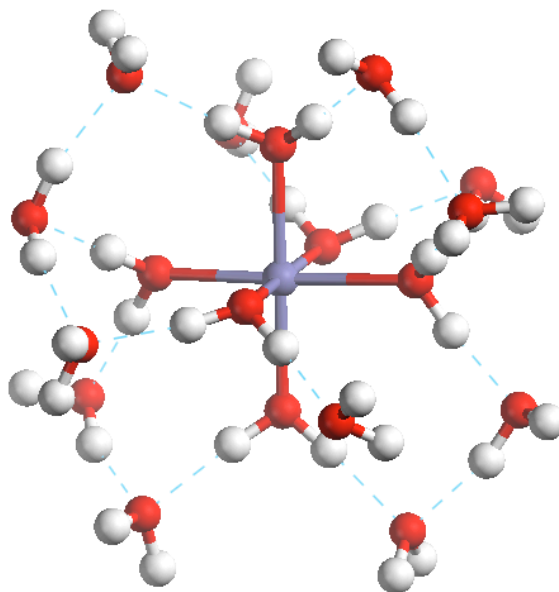
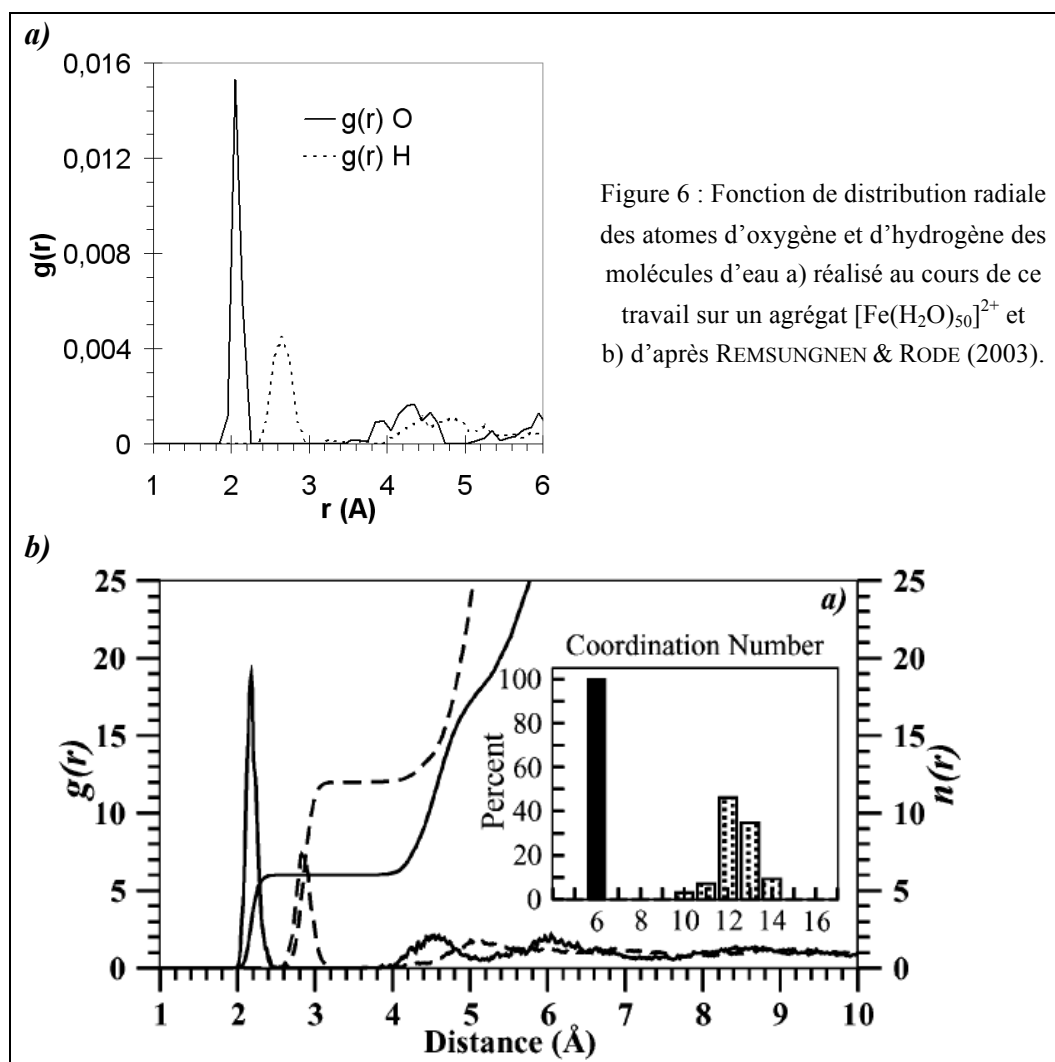


Figure 5 : Structure optimisée avec COSMO de l'agrégat  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{50}]^{2+}$ , dont seules les 18 molécules d'eau les plus proches de l'atome central sont représentées. Elles correspondent aux deux premières sphères d'hydratation. L'agrégat représenté fait un diamètre d'environ 8 Å.

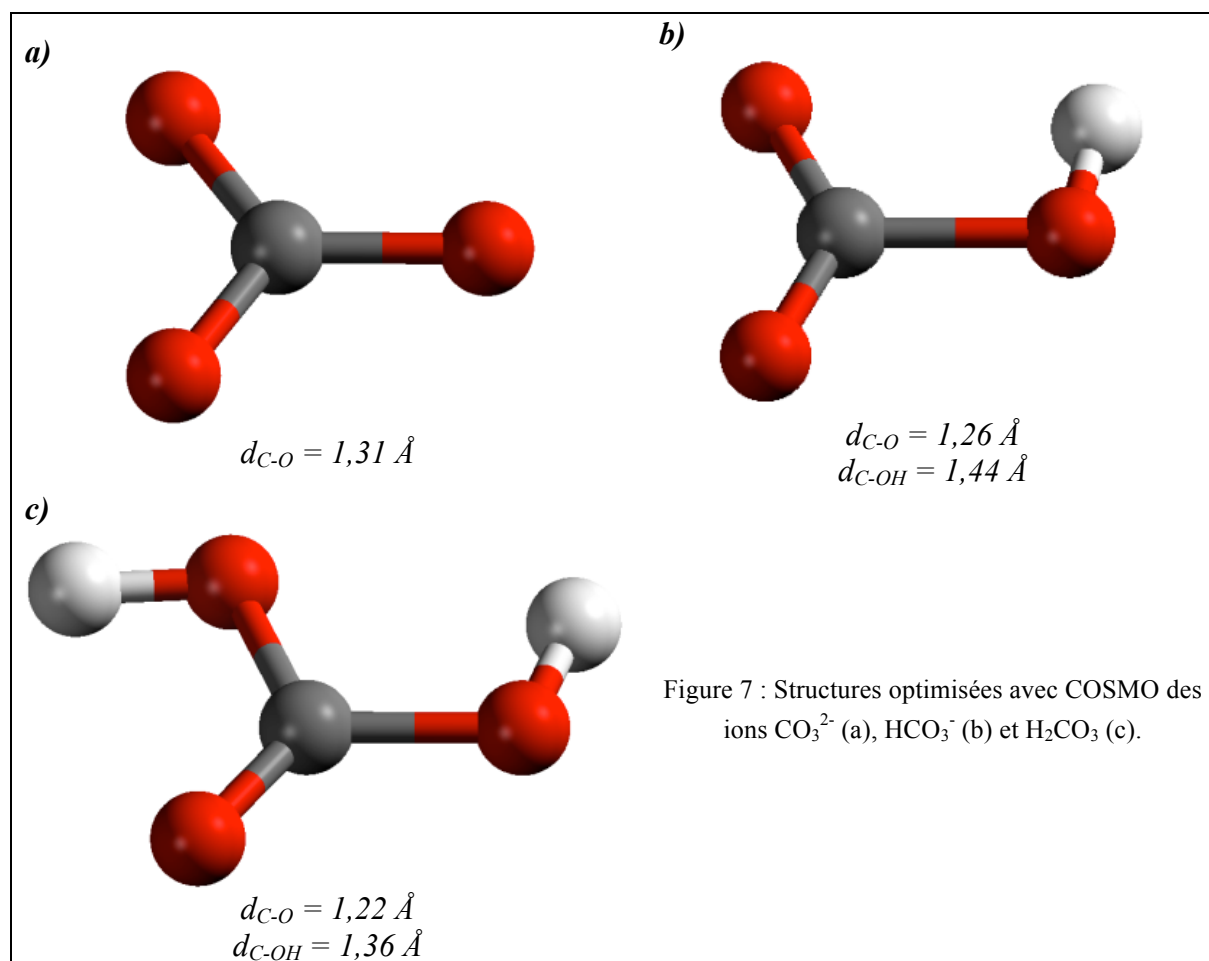
Afin de vérifier si le code de calcul utilisé, dans les conditions du calcul, est en accord avec la littérature, une dynamique *ab initio* est réalisée sur l'agrégat  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{50}]^{2+}$ . La dynamique est réalisée avec COSMO, dans l'ensemble microcanonique (NVE) pour une température initiale de 600 K, avec des pas de 0,5 fs et une durée totale de modélisation de 300 fs. Durant la dynamique, l'énergie est conservée à totale 0,001 Ha près. Après  $\approx 125$  fs, la température se stabilise vers  $280 \pm 20$  K et on réalise alors une fonction de distribution radiale (RDF), présentée Figure 6a, pour comparaison avec les résultats obtenus en QM/MM par REMSUNGREN & RODE (2003) (Figure 6b). La RDF des atomes d'oxygène forme un premier pic très étroit centré sur 2,05 Å correspondant à la première sphère d'hydratation, puis un deuxième pic plus large situé à  $4,4 \pm 0,4$  Å correspondant à la deuxième sphère et enfin un continuum passant par un maximum à 6,0 Å. Ces résultats sont en bon accord qualitatif avec ceux de REMSUNGREN & RODE (2003), bien que l'on constate que les distances soient sous-estimées dans notre travail. Cette sous-estimation est liée à l'utilisation de la fonctionnelle BLYP (KOCK & HOLTHAUSEN, 2000). On notera que l'aspect peu lisse des courbes de la Figure 6a est lié à une trop courte durée de simulation.



En conclusion, nous avons montré que notre outil de modélisation permet de reproduire les caractéristiques connues de l'hydratation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Cependant, l'utilisation de la fonctionnelle BLYP conduit à une sous-estimation des distances inter-moléculaires entre l'ion central et la première sphère, de l'ordre de 0,1 Å. Cette erreur, significative, n'est pas observée lorsqu'on utilise la fonctionnelle PBE, mais nous n'avons pas pu renouveler les études avec cette fonctionnelle par manque de temps. D'autre part, l'énergie d'hydratation de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  calculée ici est plus élevée que celle des études précédentes.

### 10.5. Structure électronique de l'anion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$

La Figure 7 présente les structures optimisées des anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et de l'espèce neutre  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Si la longueur de la liaison C-O dépend de la protonation de O, la longueur moyenne de la liaison est sensiblement constante dans les trois espèces. Cette longueur de cette liaison  $d_{\text{C-O}} = 1,31$  Å est un peu trop longue par rapport à celle observée en moyenne dans les minéraux carbonatés, qui est de  $d_{\text{C-O}} = 1,29$  Å (EFFENBERGER *et al.*, 1981). L'utilisation de la fonctionnelle PBE dans DMol<sup>3</sup> n'améliore cependant pas ce résultat, mais on notera que, lorsqu'on effectue l'optimisation de géométrie de  $\text{CO}_3^{2-}(\text{g})$  avec CASTEP, on obtient la distance correcte  $d_{\text{C-O}} = 1,29$  Å.



La position des protons dans les structures des espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se comprend bien lorsqu'on visualise la dernière orbitale peuplée (HOMO) du  $\text{CO}_3^{2-}$ , qui est présentée *Figure 8*. Il s'agit d'une orbitale moléculaire antiliante issue de la combinaison d'orbitales de type *p* des atomes d'oxygène. Les lobes sont principalement situés dans le plan du carbonate, d'où les positions d'équilibres des atomes d'hydrogène.

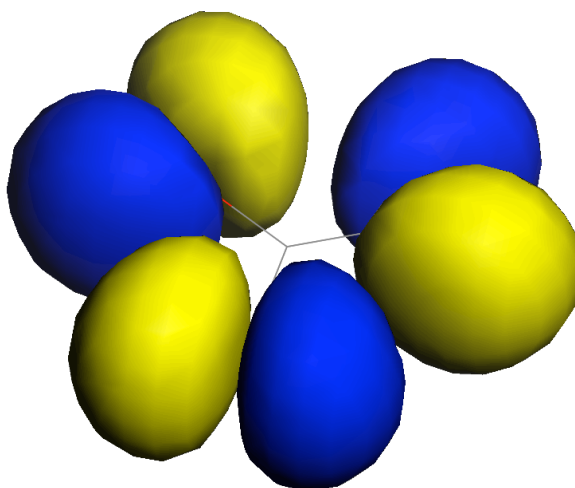


Figure 8 : Surface d'isodensité électronique de l'orbitale HOMO de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les zones de densité de probabilité positive sont présentées en jaune et celles de densité de probabilité négative, en bleu.

Il est intéressant de remarquer que c'est avec l'orbitale moléculaire de la Figure 8 que le fer fait sa liaison dans la sidérite. On rappelle que chaque oxygène d'un carbonate effectue deux liaisons avec deux atomes de fer appartenant à deux plans (0001), avec un angle de  $\approx 45^\circ$  entre le plan du carbonate et l'axe C-O. De ce fait, le recouvrement des orbitales du Fe avec la HOMO ne peut être très élevé, ce qui est une des raisons à l'origine du caractère très ionique de la sidérite.

## 10.6. Structure électronique et hydratation de l'anion sélénite $\text{SeO}_3^{2-}$

### 10.6.1. Structure du sélénite

De la même manière que précédemment, la Figure 9 présente les structures optimisées en présence de COSMO des ions  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . La Figure 10 présente l'avant-dernière et la dernière orbitale occupée de l'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$ . L'orbitale de la Figure 10a identique à celle de la Figure 8 ; l'ion sélénite présente donc une orbitale supplémentaire, ce pourquoi la structure des ions  $\text{HSeO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  est différente de celle des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

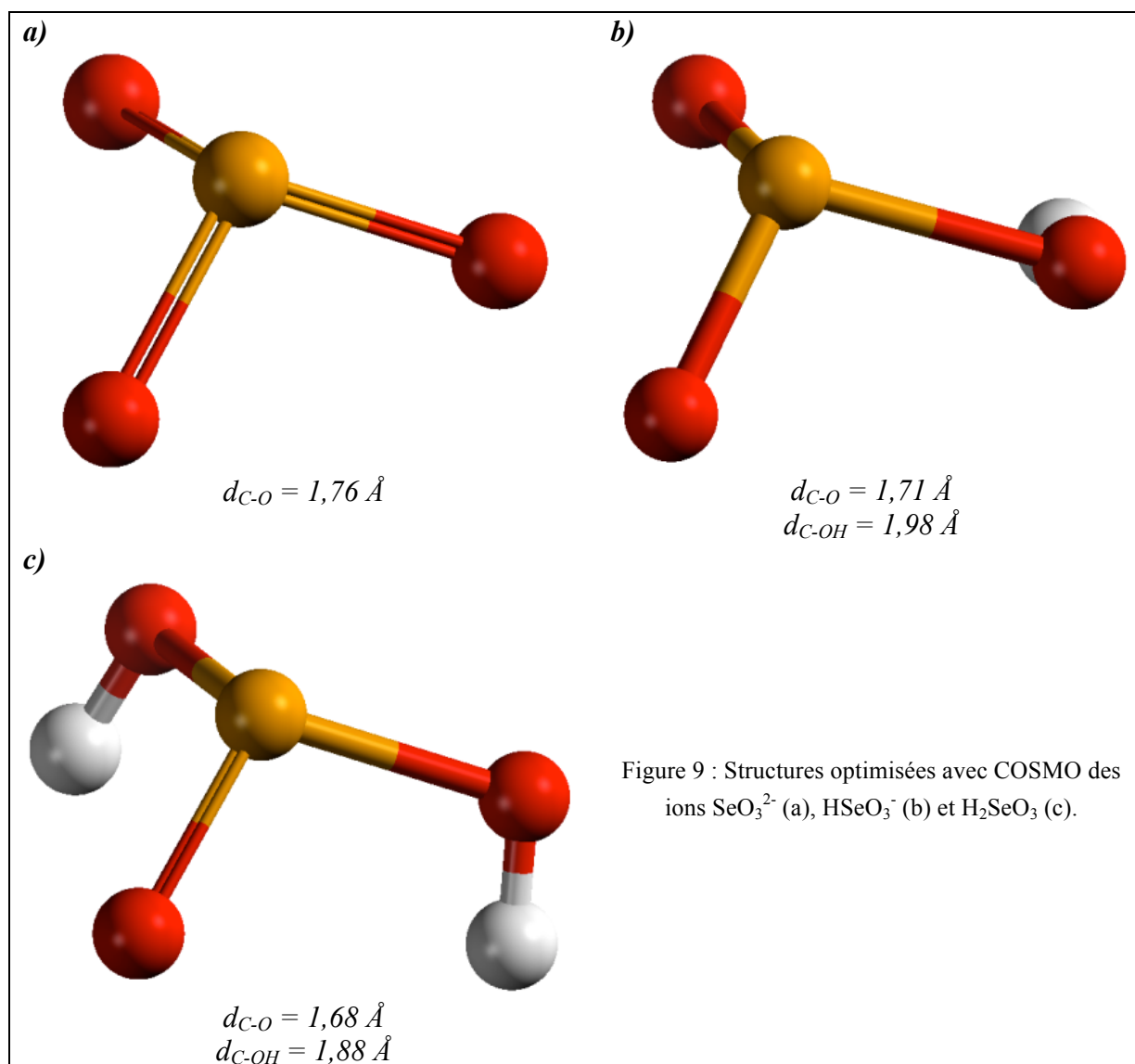


Figure 9 : Structures optimisées avec COSMO des ions  $\text{SeO}_3^{2-}$  (a),  $\text{HSeO}_3^-$  (b) et  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (c).

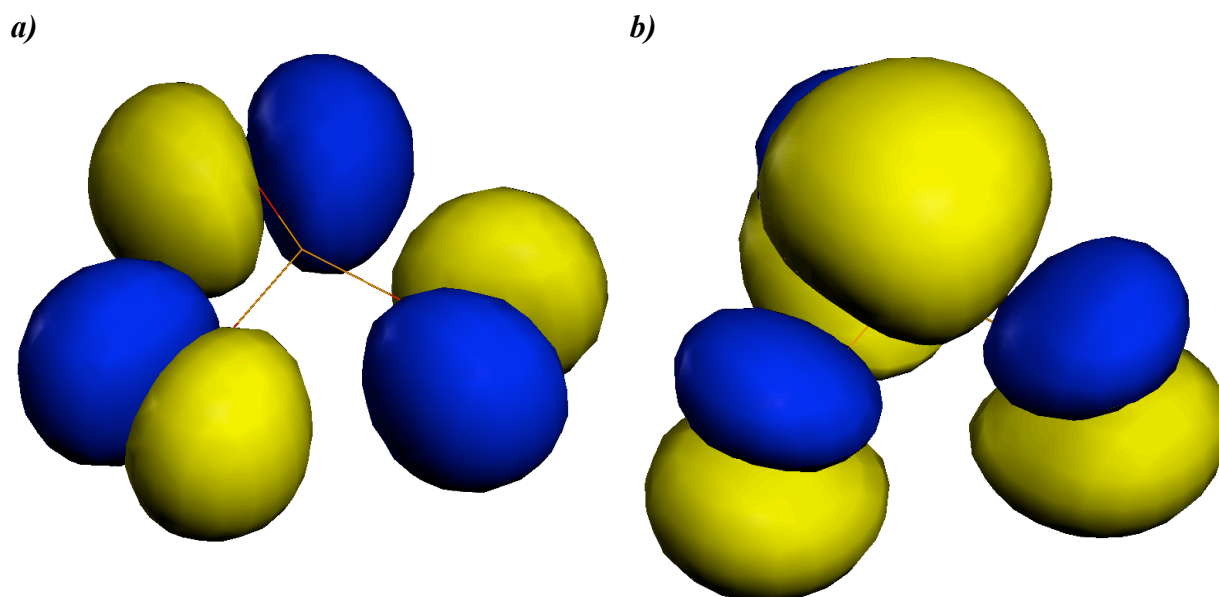


Figure 10 : Surface d'isodensité électronique (a) de l'avant-dernière et (b) de la dernière (HOMO) orbitale occupée de l'ion  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Les zones de densité de probabilité positive sont présentées en jaune et celles de densité de probabilité négative, en bleu.

#### 10.6.2. Hydratation de $\text{SeO}_3^{2-}$

La Figure 11 présente la fonction de distribution radiale sélénium – oxygène et sélénium – hydrogène. Sur la Figure 11a, le premier pic de la RDF est celui des atomes d'oxygène directement liés au sélénium. Si l'on ne représente que les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau (Figure 11b), on observe une première sphère d'hydratation centrée sur 4 Å et la présence d'une seconde sphère à partir de  $\approx 5$  Å. Entre les deux cependant, la distribution ne redescend pas à zéro. En effet, la première sphère est constituée de neuf molécules d'eau directement liées par des liaisons hydrogène aux atomes d'oxygène appartenant au sélénite, mais aussi d'un nombre variable de molécules d'eau appartenant au réseau des molécules d'eau et qui peuvent transitoirement se situer à la même distance du sélénium que ces molécules d'eau. En particulier, il s'agit des molécules localisées en dessous de la pyramide ; on notera l'absence de liaisons directe entre les molécules d'eau et l'atome de sélénium. Au vu de l'aspect de la RDF, la deuxième sphère d'hydratation n'est pas complète même avec cinquante molécules d'eau.



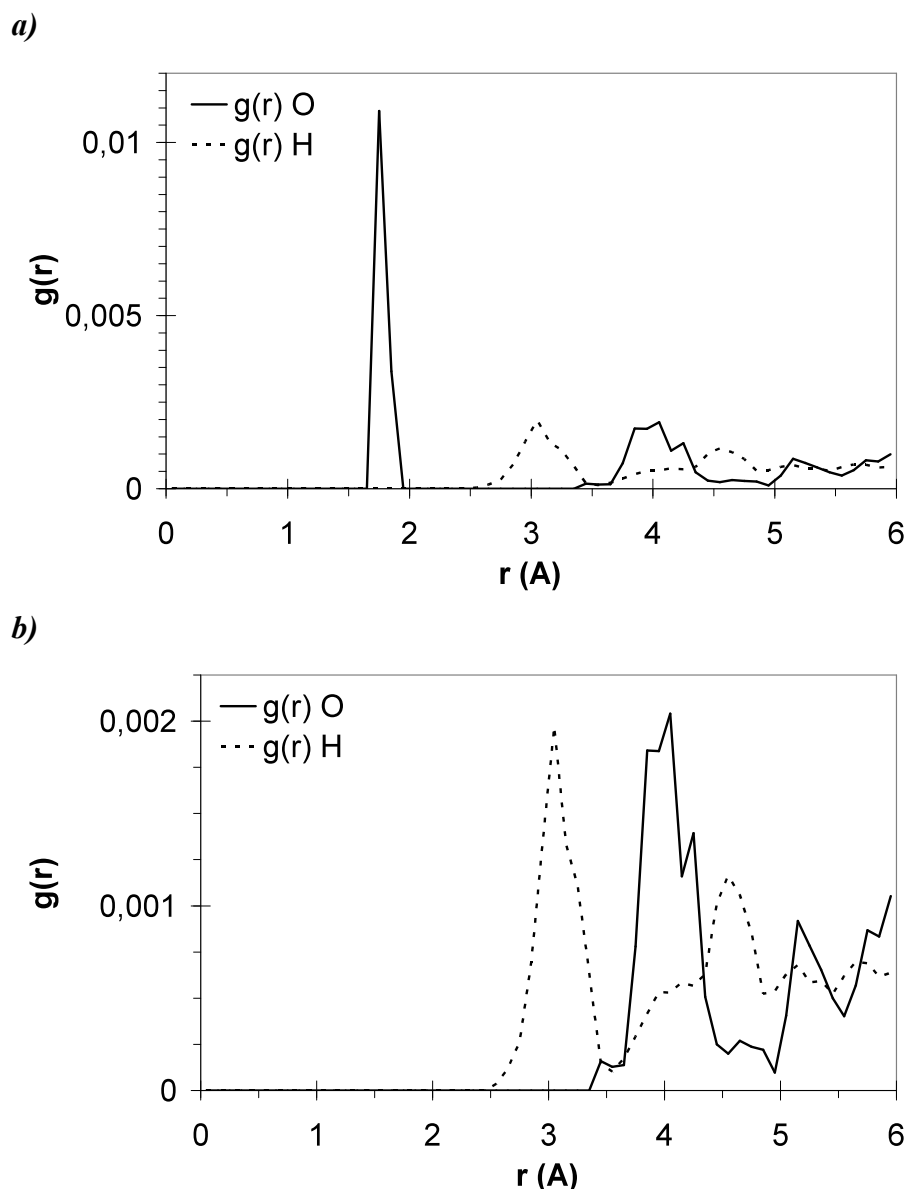


Figure 11 : Fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau, obtenue par dynamique ab initio sur un cluster contenant un  $\text{SeO}_3^{2-}$  et 50 molécules d'eau (Pas de 0,5 fs ; 0,125 ps d'équilibration et 0,5 ps au total ; ensemble NVE, 400 K). Dans la figure b), seul les atomes appartenant aux molécules d'eau voisines sont représentées.

## 11. Rétention d'ion sélénite hydraté sur la surface (1-104) de la magnésite

A notre connaissance, il n'existe pas de littérature sur ce sujet.

Comme dans le chapitre 3, paragraphe 10.3 (p. 199), nous cherchons à optimiser la géométrie des différentes structures possibles des complexes de surface que pourraient former l'ion sélénite à la surface de la sidérite. Toutefois, les répétitions périodiques de la surface ne sont pas séparées par du vide mais par un certain nombre de molécules d'eau. Une maille

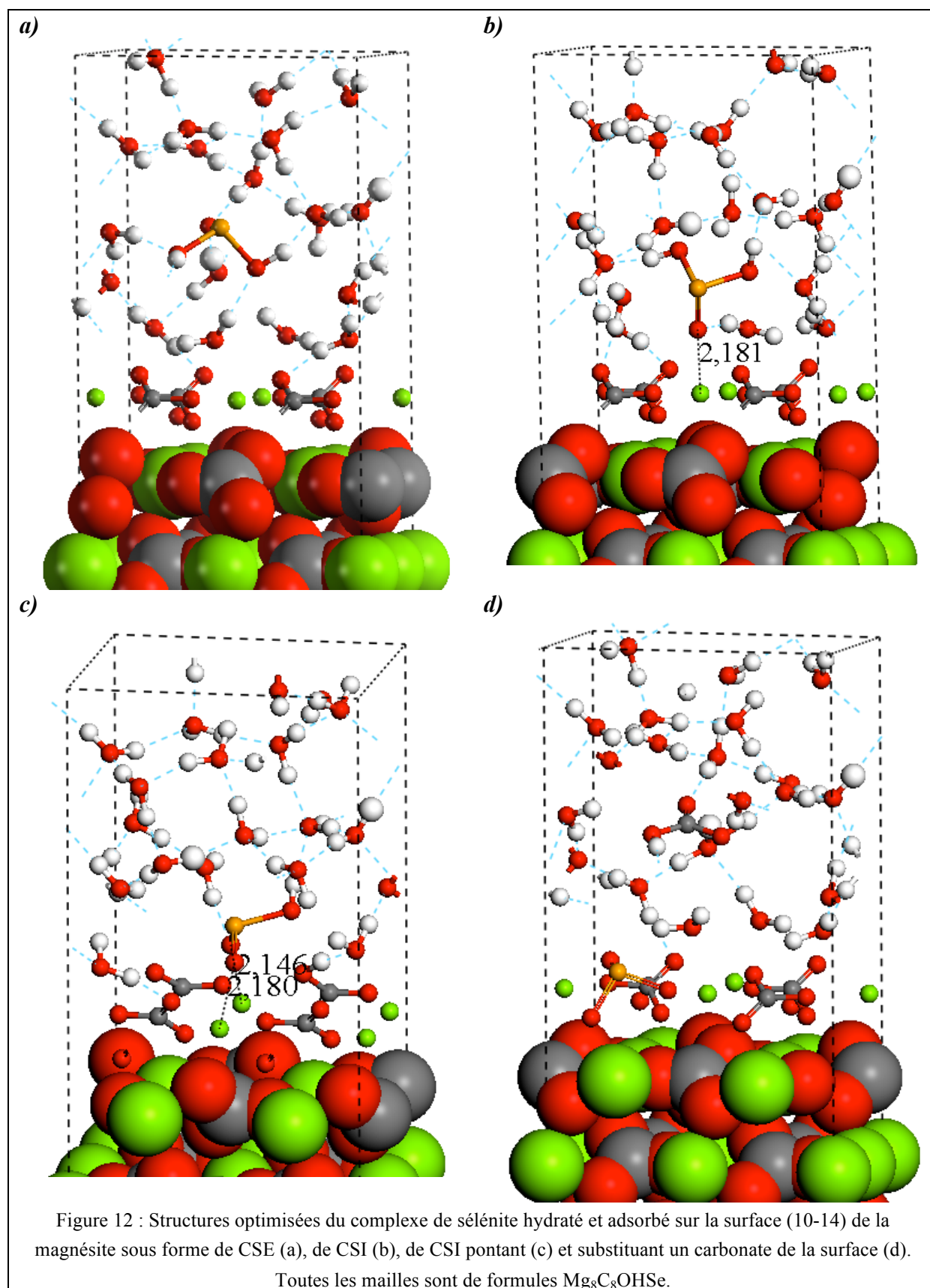
contenant quarante molécules d'eau et une molécule  $\text{SeO}_3$  dans le feuillet interstitiel afin de représenter un sélénite hydraté en complexe de sphère externe a été créée. Deux atomes d'hydrogène ont ensuite été ajoutés au sélénite afin de neutraliser la maille. Les molécules d'eau ont été positionnées afin que tous les sites cationiques de surface soient initialement hydratés. Les positions des atomes ont ensuite été optimisées par optimisation de la géométrie. La structure obtenue constitue le cas n°1. Les autres mailles simulant la formation d'un complexe de sphère interne simple (cas n°2), d'un complexe de sphère interne pontant (cas n°3) et d'une substitution d'un carbonate de surface (cas n°4) ont été construites à partir de la maille optimisée du cas n°1 par simple déplacement d'ions afin de garder identique la composition et le volume de la maille. On a pris soin de modifier la position du plus petit nombre possible de molécules, afin d'alléger les calculs le plus possible. Les critères d'optimisation de géométrie utilisés sont les suivants :  $E < 1.10^{-6}$  eV,  $F < 0,05$  GPa,  $C < 0,1$  GPa.

Les différentes mailles ayant toutes la même formule, la simple différence énergétique  $\Delta E$  entre elles est significative. Une différence  $\Delta E'$  a aussi été obtenue après soustraction de l'énergie de réseau de l'eau, qui est elle-même calculée comme l'énergie gagnée durant l'optimisation du cluster de molécules d'eau dont on a enlevé l'ion central. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18. Suivant la méthode de calcul utilisée, le complexe le plus stable n'est pas être le même : il s'agit du CSE pour la méthode de calcul simple et du CSI après suppression de l'énergie de réseau de l'eau ; cette deuxième méthode fait aussi apparaître une différence très importante entre l'énergie du complexe CSI pontant (cas n°3) et les autres cas. Il semble donc que l'énergie de réseau de l'eau ait une influence très grande sur le résultat du calcul. Afin de le vérifier, nous avons modifié la position d'une molécule d'eau de la maille optimisée du cas n°4 et nous avons à nouveau minimisé les forces (cas n°4'). Le résultat est plus stable de  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; on peut considérer cette valeur comme une première approximation de l'incertitude liée à l'énergie de réseau de l'eau dans nos calculs. Or, cette incertitude est du même ordre de grandeur que la différence énergétique entre CSE et CSI, soit la différence entre  $\equiv\text{Mg-OH}_2$  et  $\equiv\text{Mg-SeO}_3$ . Il n'est donc pas possible de conclure.

Tableau 18 : Différences énergétiques entre les différents complexes de surfaces du sélénite sur la magnésite en présence d'eau.

cas n°	Type de complexe	$\Delta E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E'$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
1	CSE	16,4	0,0
2	CSI	0,0	43,4
3	CSI pontant	128,3	411,1
4	Substitution	152,5	136,1
4'	Substitution	127,4	-

La Figure 12 présente les structures optimisées des cas n°1 à 4. On peut observer dans tous les cas que la molécule qui se trouve dans le feuillet interstitiel ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$  dans les cas n°1 et 2,  $\text{HSeO}_3$  dans le cas n°3 et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans le cas n°4) ne possède jamais de première sphère d'hydratation complète.



En pratique, il aurait été possible d'affiner ces résultats en réduisant la tolérance sur la convergence des forces. Nous avons en effet observé que l'obtention d'un réseau de

molécules d'eau bien convergé nécessite d'utiliser des critères de convergences stricts sur les forces et en conséquence une très bonne convergence de l'énergie totale. Cependant, les critères utilisés ici ont été choisis afin de pouvoir être utilisés avec une maille contenant de la sidérite, qui nécessite un ordre de grandeur de plus en puissance de calcul et pour laquelle il n'est donc pas envisageable actuellement de diminuer les tolérances. En conséquence, ces calculs n'ont pas été appliqués à la sidérite.

Dans un tel système, l'énergie de réseau de l'eau est importante devant celle du phénomène observé. Si on se réfère à la différence énergétique entre les cas n°1 et n°4, l'énergie d'adsorption d'un sélénite sur la surface est de l'ordre de grandeur de  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Supposons maintenant un réseau de glace parfaite dans lequel chaque molécule d'eau forme quatre liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines. Par molécule d'eau, l'énergie de liaison due au réseau est donc de l'ordre de deux fois l'énergie d'une liaison hydrogène, soit  $\approx 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour 40 molécules d'eau, on obtient donc une énergie de l'ordre de  $1600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Une erreur de 5 % sur l'énergie de la liaison hydrogène, soit  $1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , se traduirait alors par une erreur de  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sur l'énergie totale du système, du même ordre que l'énergie de formation du complexe. Or, il est connu que la liaison hydrogène est mal décrite en DFT.

L'optimisation de géométrie dans un système aussi complexe qu'un réseau hydraté pose de nombreux problèmes ; en effet, c'est un réseau élastique dans lequel la position de chaque molécule influence tout le réseau. Dans un tel système, le minimum énergétique absolu est donc très difficile à trouver. Au cours des optimisations de géométrie, on observe des diminutions soudaines de l'énergie totale, correspondant au franchissement d'une barrière énergétique et généralement à la formation d'une nouvelle liaison hydrogène au sein du réseau. Les performances de l'algorithme de minimisation sont donc fondamentales pour obtenir la structure d'énergie minimale. Celle-ci n'aurait par ailleurs de sens qu'à température nulle, pour laquelle il n'y a aucune agitation thermique. Pour garantir qu'on l'a bien atteint, il faudrait faire un calcul de vibrations et vérifier que les spectres de phonons ne contiennent aucune fréquence imaginaire ; cela serait extrêmement coûteux en temps et on peut se poser la question de l'utilité de définir une telle structure.

Il semble donc plus pertinent de réaliser une modélisation dynamique du système et d'étudier des états moyens ; à température ambiante, l'eau est liquide et les barrières énergétiques liées à l'énergie de réseau de l'eau peuvent donc être franchies grâce à l'énergie cinétique. En réalisant un tel calcul, on pourrait alors observer l'influence des liaisons les plus fortes du système (que nous supposons être les liaisons cation-oxygène des sélénite) sur la structure de l'ensemble et une étude statistique permettrait de savoir quelles sont les configurations les plus stables. On notera de plus que les calculs que nous avons effectués jusqu'ici pourraient être utilisés pour paramétrer des potentiels qui seraient ensuite utilisés en dynamique moléculaire classique.